Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

162. BAND, 5. HEFT

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 10. JULI 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 162 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Sharma, N. N., Cerate-Chromate Oxidimetry, Part III 321

Singh, B., and S. Singh, Sodium Hypochlorite as Volumetric Reagent. II. Indirect Determination of Oxidising Agents 325

Bode, H., und H. Fabian, Organische, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel in der Flammenphotometrie. Die Bestimmung des Kupfers nach Extraktion als Innerkomplexverbindung. Mit 1 Textabbildung 328

Ulmann, M., und S. Augustat, Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Amylose in Stärke nach der „Blauwert"-Methode unter Verwendung des Universalcolorimeters von B. Lange. Mit 1 Textabbildung 337

Düsing, W., und H. Kunze, Bestimmung von Barium und Strontium in Verdampfungsprodukten von Oxydkathoden durch Papierchromatographie. Mit 11 Textabbildungen 345

Singh, B., Guru Prasad Kashyap and S. S. Sahota, Iodine Monochloride as Volumetric Reagent. I. Determinations by Mercuric Chloride Method 357

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Cerate-Chromate Oxidimetry

Part III*

By

N. N. Sharma

(Eingegangen am 27. Januar 1958)

A. Estimation of Mixture of Formaldehyde and Formic Acid

Ceric sulphate solution oxidises the formaldehyde according to the following equation:

$$HCHO + O = HCOOH \qquad (1)$$

Under the above conditions, formic acid[1,6] is not oxidised. However by the use of cerate-chromate reagent formic acid has also been quantitatively oxidised[2,4] to carbon dioxide and water.

$$HCOOH + O = H_2O + CO_2$$

In view of the two definite stages in the oxidation of formaldehyde it has been possible to develop a method for the estimation of formaldehyde and formic acid in their mixture. In the present method, a measured volume of formalin-formic acid mixture is first refluxed for five minutes with known excess ceric sulphate solution in presence of dilute sulphuric acid. It has been shown (Table 1, p. 322) that under these conditions formalin only is oxidised according to (1).

The same volume of the reaction mixture was then refluxed for 5 minutes with an excess of ceric sulphate, after which concentrated sulphuric acid and a few drops of chrome alum solution were added to it. The reaction mixture was again refluxed for 60 to 90 minutes. It has been shown (Table 2, p. 322) that both formalin and formic acid are completely oxidised to carbon dioxide and water:

$$\begin{aligned} HCOOH + \ O &= CO_2 + H_2O \\ HCHO \ + 2O &= CO_2 + H_2O \end{aligned} \qquad (2)$$

A combination of the above two treatments, therefore provides a very simple method for the titration of mixtures of formaldehyde and formic acid. By multiplying by two the amount of ceric sulphate consumed as shown by the first titration value, the product is subtracted from the total ceric sulphate consumed as shown by the second titration value. The difference thus found corresponds to the amount of ceric sulphate equivalent to formic acid present in the mixture.

* Part II: see Z. analyt. Chem. **157**, 110 (1957).

Experimental

Solutions of formic acid and formaldehyde were prepared from E. Merck samples and standardised as shown in an earlier publication[3]. Different volumes of these solutions were mixed and the total volume was raised upto 100 ml. Measured volumes of this solution were added to known excess of ceric sulphate and the mixture refluxed for five minutes. The reaction was started in duplicate. In the first set the reaction was stopped after five minutes and the remaining excess of ceric sulphate determined as usual. The following Table 1 shows the results obtained. The calculations are based on the equation (1).

Table 1. *(Volume of the mixture: 5 ml; $Ce(SO_4)_2$ solution added: 10 ml)*

Mixture No.	Initial refluxing time min	$Ce(SO_4)_2$ solution consumed ml	Mixture No.	Initial refluxing time min	$Ce(SO_4)_2$ solution consumed ml
1	5	7.28	5	10	4.10
2	5	0.93	6	3	0.90
3	5	5.46	7	5	1.82
4	3	2.72	8	5	8.25

In the second set of experiments concentrated sulphuric acid and a few drops of 1% solution of chromium sulphate were added to the reaction mixture after initial refluxing for five minutes and refluxing continued. The results obtained are tabulated in Table 2 and have been calculated for the equations (2).

Table 2

1 5 ml of mixture No.	2 $Ce(SO_4)_2$ solution ml	3 Initial refluxing time min	4 Conc. H_2SO_4 ml	5 Final refluxing time min	6 $Ce(SO_4)_2$ solution consumed (total) ml	7* $Ce(SO_4)_2$ solution consumed by HCHO ml	8** $Ce(SO_4)_2$ solution consumed by HCOOH ml
1	20	5	25	80	15.64	14.56	1.08
2	20	5	25	75	10.62	1.86	8.76
3	20	5	30	75	14.21	10.92	3.29
4	20	3	30	75	12.81	5.44	7.37
5	20	10	30	75	13.14	8.20	4.94
6	10	3	40	70	2.93	1.80	1.13
7	20	5	30	80	11.89	3.64	8.25
8	25	5	30	90	18.75	16.50	2.25

* Double of the reading of the last column of Table 1.

** $Ce(SO_4)_2$ solution consumed (total) minus $Ce(SO_4)_2$ solution consumed by HCHO (col. 6 minus col. 7).

A perusal of the results given in the Tables 1 and 2 above shows that the composition of the mixture could easily be calculated from these. As is shown in the Table 3 the agreement between the known and the calculated values of formaldehyde and formic acid are fairly satisfactory.

B. Estimation of Mixture of Formic and Acetic Acids

It has been shown that formic acid could be oxidised to carbon dioxide and water by ceric sulphate solution in the presence of a large concentration of sulphuric acid and chromium ion as a catalyst:

$$HCOOH + 0 = CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

Acetic acid under the above conditions does not reduce[3,6] the ceric sulphate solution. However, both formic and acetic acids could easily be titrated against alkali and the totals determined as acid. By making use of these two different reactions, a method has been evolved for the estimation of formic and acetic acids in their mixture. Formic acid is first determined by oxidation with cerate-chromate and then the total acidity of the solution is determined acidimetrically.

Table 3

Mixture No.	Formaldehyde		Formic acid	
	found ml	present ml	found ml	present ml
1	80.00	80.00	9.82	10.00
2	10.21	10.00	79.64	80.00
3	60.00	60.00	29.91	30.00
4	29.90	30.00	60.30	60.00
5	45.05	45.00	45.90	45.00
6	9.90	10.00	10.30	10.00
7	20.00	20.00	75.00	75.00
8	75.00	75.00	20.40	20.00

Experimental

Solutions of formic and acetic acids were prepared from B. D. H. Anala R samples and standardised by oxidimetric[3,4] and acidimetric methods.

Different volumes of the two acid solutions were mixed and the total volume was raised to 50 ml. 2 ml of this solution were added to 5 ml of ceric sulphate solution.

Table 4

Mixture No.	Conc. H_2SO_4 ml	Refluxing time min	$Ce(SO_4)_2$ solution consumed ml	HCOOH found ml	HCOOH present ml
1	10	60	1.912	20.00	20.00
2	15	60	2.380	24.90	25.00
3	10	80	1.912	20.00	20.00
4	10	75	1.433	15.05	15.00
5	10	60	2.868	30.00	30.00
6	15	60	0.478	4.99	5.00
7	10	80	3.824	40.00	40.00
8	10	60	0.478	4.99	5.00
9	10	70	0.287	3.05	3.00
10	10	60	4.000	41.90	45.00

Two or three drops of chrome alum solution were also introduced as catalyst along with a large excess of concentrated sulphuric acid and the mixture was refluxed for one hour. The remaining excess of ceric sulphate was titrated as usual[2,3].

The Table 4 shows the results obtained and these have been calculated on the basis of the equation (3).

In another experiment 10 ml of the acid mixture were titrated directly as acid against standard caustic soda solution. The total amount of the acid was thus known, formic acid having already been determined the amount of acetic acid could easily be calculated from this. The following Table 5 shows the results obtained.

Table 5. *(Volume of mixture taken: 10 ml)*

Mixt. No.	Vol*. of formic acid present in 10 ml of mixture ml	Total alkali used ml	Alkali used by formic acid only ml	Alkali used by acetic acid ml	Acetic acid	
					found ml	present ml
1	4.00	22.73	12.48	10.25	25.00	25.00
2	4.98	23.80	15.60	8.20	20.00	20.00
3	4.00	20.68	12.48	8.20	20.00	20.00
4	3.01	21.61	9.36	12.30	29.97	30.00
5	6.00	24.87	18.71	6.15	15.00	15.00
6	0.99	19.52	3.12	16.40	40.00	40.00
7	8.00	27.01	24.96	2.05	5.00	5.00
8	0.99	5.17	3.12	2.05	5.00	5.00
9	0.61	20.32	1.87	18.45	44.90	45.00
10	8.38	29.31	26.15	3.16	7.70	7.90

* As calculated from Table 4.

Summary

In dilute sulphuric acid medium formaldehyde is oxidised to formic acid. Formic acid does not reduce any ceric sulphate under the above conditions. However formic acid is oxidised quantitatively to carbon dioxide and water by cerate-chromate reagent. Based on this principle a method has been worked out for the estimation of a mixture of formaldehyde and formic acid. Moreover it has been shown that the cerate-chromate reagent has no effect on acetic acid. Formic acid and acetic acid can be titrated against standard alkali and the total determined as acid. Based on these two different reactions a method has been worked out for the estimation of mixtures of formic and acetic acids.

Acknowledgement. My sincere thanks are due to Dr. R. C. Mehrotra, Reader in the Department of Chemistry, University of Lucknow for his valuable guidance throughout the progress of this work.

References

[1] Benrath, A., and K. Ruland, Z. anorg. allgem. Chem. **114**, 267 (1920). — [2] Sharma, N. N.: Z. analyt. Chem. **154**, 340 (1957); **157**, 110 (1957). — [3] Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 417 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 201 (1955). — [4] Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 419 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 379 (1956). — [5] Stamm, H.: Z. angew. Chem. **47**, 791 (1934); cf. also Z. analyt. Chem. **115**, 2 (1938/39). — [6] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **52**, 132 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 204 (1931).

N. N. Sharma, Central Salt Research Institute, Bhavnagar (India)

Department of Chemistry, Panjab University, Hoshiarpur (India)

Sodium Hypochlorite as Volumetric Reagent

II. Indirect Determination of Oxidising Agents*

By

B. SINGH and S. SINGH

(Eingegangen am 29. Januar 1958)

Several authors had already used a sodium hypochlorite solution as titrimetric reagent, as we mentioned in the first part of our publication[2] where a report was given on the use of this reagent in the determination of organic derivatives of hydrazine. In the present study sodium hypochlorite has been applied to the indirect volumetric determination of different oxidising agents by help of ferrous ethylenediamine sulphate ($FeSO_4 \cdot [CH_2 \cdot NH_3]_2SO_4 \cdot 4H_2O$). The reaction is as follows:

$$ClO^- + 2Fe^{2+} + 2H^+ = Cl^- + 2Fe^{3+} + H_2O.$$

CARAWAY and OESPER[1] prepared ferrous ethylenediamine sulphate and showed that it reacted stoichiometrically with potassium dichromate, potassium permanganate and ceric sulphate. B. SINGH and S. SINGH[3,4] used ferrous ethylenediamine sulphate as a reducing agent in acid medium for the indirect volumetric estimation of potassium chlorate, potassium bromate, potassium metaperiodate, potassium dichromate, potassium ferricyanide, potassium permanganate, potassium persulphate, hydrogen peroxide and ceric sulphate.

These substances and chloramine-T have now been determined indirectly using ferrous ethylenediamine sulphate as a reducing agent and titrating its excess with standard sodium hypochlorite solution, using iodine monochloride as catalyst and preoxidizer. Ferrous ethylenediamine sulphate reacts with these substances according to the equations mentioned earlier[3]; chloramine-T reacts in the following manner:

$$CH_3 \cdot C_6H_4SO_2N(Na)Cl + 2Fe^{2+} + 2H^+ = CH_3 \cdot C_6H_4SO_2NH_2 + NaCl + 2Fe^{3+}.$$

Experimental

Sodium hypochlorite (0.10 N) solution was prepared and standardised as described in the previous communication[2]. Ferrous ethylenediamine sulphate was prepared by the method of CARAWAY and OESPER[1].

A known weight of each substance was mixed with an excess of standard ferrous ethylenediamine sulphate solution and the mixture acidified with hydrochloric acid

* Part I: See Z. analyt. Chem. **160**, 429 (1958).

Table 1. *Indirect Volumetric Determination of Several Oxidising Agents Using Ferrous Ethylenediamine Sulphate (FES) and Sodium Hypochlorite*

(Volume of 0.10 N FES-solution added: 20.00 ml)

Oxidising agent taken g	0.10 N NaClO solution taken for excess of FES ml	0.10 N FES solution used by oxidising agent ml	Oxidising agent found g	Oxidising agent taken g	0.10 N NaClO solution taken for excess of FES ml	0.10 N FES solution used by oxidising agent ml	Oxidising agent found g
Potassium Chlorate				Potassium Permanganate			
0.0094	15.40	4.60	0.0094	0.0173	14.50	5.50	0.0174
0.0156	12.30	7.70	0.0157	0.0246	12.20	7.80	0.0246
0.0200	10.20	9.80	0.0200	0.0300	10.50	9.50	0.0300
0.0232	8.50	11.50	0.0235	0.0353	8.80	11.20	0.0354
0.0298	5.40	14.60	0.0298	0.0436	6.20	13.80	0.0436
Potassium Bromate				Potassium Persulphate			
0.0132	15.20	4.80	0.0133	0.0702	14.80	5.20	0.0703
0.0238	11.50	8.50	0.0236	0.1216	11.00	9.00	0.1217
0.0302	9.20	10.80	0.0300	0.1638	7.90	12.10	0.1636
0.0336	7.80	12.20	0.0338	0.1918	5.80	14.20	0.1920
0.0404	5.40	14.60	0.0406	0.2042	4.90	15.10	0.2041
Potassium Metaperiodate				Hydrogen Peroxide			
0.0210	14.50	5.50	0.0211	0.0108	13.60	6.40	0.0108
0.0264	13.10	6.90	0.0264	0.0140	11.70	8.30	0.0141
0.0316	11.70	8.30	0.0318	0.0170	9.90	10.10	0.0172
0.0380	10.20	9.80	0.0378	0.0226	6.80	13.20	0.0224
0.0410	9.30	10.70	0.0410	0.0250	5.10	14.90	0.0253
Potassium Dichromate				Ceric Sulphate			
0.0255	14.80	5.20	0.0255	0.2346	12.95	7.05	0.2349
0.0417	11.50	8.50	0.0417	0.2998	11.00	9.00	0.2997
0.0505	9.70	10.30	0.0505	0.3498	9.50	10.50	0.3499
0.0617	7.40	12.60	0.0618	0.4098	7.75	12.25	0.4092
0.0725	5.20	14.80	0.0726	0.4918	5.25	14.75	0.4915
Potassium Ferricyanide				Chloramine-T			
0.1424	13.50	6.50	0.1427	0.0902	13.60	6.40	0.0901
0.1583	12.80	7.20	0.1580	0.1214	11.40	8.60	0.1211
0.1852	11.55	8.45	0.1855	0.1448	9.70	10.30	0.1450
0.2126	10.30	9.70	0.2129	0.1772	7.40	12.60	0.1774
0.2274	9.65	10.35	0.2272	0.2128	4.90	15.10	0.2126

to keep its normality between 5 and 6 N. In the case of potassium chlorate and potassium ferricyanide special treatments were required which have been described already in an earlier publication[3]. In the latter case, the filtrate, containing the excess of ferrous ethylenediamine sulphate, was mixed with enough of hydrochloric acid to keep its normality between 5 and 6 N. In each case 5 ml of chloroform and 5 ml of 0.05 M iodine monochloride solution were added and the excess of ferrous ethylenediamine sulphate was titrated with standard (0.10 N) sodium hypochlorite solution in the manner already described[2]. From the amount of sodium hypochlorite

used in each titration, the amount of ferrous ethylenediamine sulphate required for the reduction of each substance and consequently the amount of each substance was determined.

All chemicals, except ceric sulphate and chloramine-T, were of guaranteed purity. Ceric sulphate was standardised with ferrous ethylenediamine sulphate. Chloramine-T was freshly prepared and standardised by an iodometric method.

The results recorded in Table 1 show that the substances can be determined succesfully by the indirect volumetric method, using ferrous ethylendiamine sulphate (FES) as a reducing agent in acid medium.

Summary

In presence of 5 N to 6 N hydrochloric acid, ferrous ethylenediamine sulphate was used as a reducing agent to determine indirectly potassium chlorate, potassium bromate, potassium metaperiodate, potassium dichromate, potassium ferricyanide, potassium permanganate, potassium persulphate, hydrogen peroxide, ceric sulphate and chloramine-T. An excess of ferrous ethylenediamine sulphate added to each of the substances in the acid medium was titrated with a standard solution of sodium hypochlorite. Iodine monochloride was used as catalyst and preoxidizer and chloroform was used as an indicator. Chloroform was coloured violet owing to the liberation of iodine during the titration and became very pale yellow at the end-point because of the formation of iodine monochloride.

References

[1] Caraway, K. P., and R. E. Oesper: J. chem. Educat. **24**, 235 (1947); of Z. analyt. Chem. **129**, 166 (1949). — [2] Singh, B., S. S. Sahota u. S. Singh: Z. analyt. Chem. **160**, 429 (1958). — [3] Singh, B., and S. Singh: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 222 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 285 (1956). — [4] Singh, B., and S. Singh: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 213 (1956); **15**, 278 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 116 (1957); **156**, 125 (1957).

Prof. Dr. Balwant Singh,
Panjab University College, Hoshiarpur, India

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Organische, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel in der Flammenphotometrie

Die Bestimmung des Kupfers nach Extraktion als Innerkomplexverbindung

Von

HELMUT BODE und HORST FABIAN

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 28. Februar 1958)

Einer der wesentlichen Gründe dafür, daß flammenphotometrische Verfahren vorwiegend bei der Bestimmung der Alkali- und Erdalkalielemente angewendet werden, dürfte darin zu suchen sein, daß bei anderen Elementen die Konzentration in den zu versprühenden Lösungen im allgemeinen beträchtlich größer sein muß, als das bei den Alkali- und Erdalkalimetallen notwendig ist. Wenn man also die bequem durchzuführende und besonders für Serienanalysen geeignete Flammenphotometrie auch auf die Bestimmung anderer Elemente anwenden will, muß man versuchen, die Empfindlichkeit der Methode zu verbessern. Das ist z. B. dadurch möglich, daß man der zu versprühenden wäßrigen Lösung ein organisches, mit Wasser mischbares Lösungsmittel zusetzt oder dazu übergeht, Lösungen der zu untersuchenden Substanzen in organischen Lösungsmitteln zu versprühen.

Uns schien besonders ein Arbeiten mit organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln interessant, weil man dabei Extraktionsverfahren und Flammenphotometrie miteinander kombinieren kann. Es liegt auf der Hand, daß man dabei drei Vorteile gegenüber dem Arbeiten mit rein wäßrigen Lösungen ohne vorherige Abtrennung von begleitenden Elementen gewinnt. Einmal läßt sich das zu bestimmende Element durch Extraktion oft von großen Mengen anderer, die flammenphotometrische Bestimmung unter Umständen störender Elemente abtrennen. Zum anderen wird in vielen Fällen das Volumen des zur Extraktion verwendeten organischen Lösungsmittels kleiner sein können, als das Volumen der vorliegenden wäßrigen Lösung. Damit wird die Konzentration des zu bestimmenden Elementes in der zu versprühenden Lösung und ebenso die Empfindlichkeit vergrößert. Schließlich wird dadurch, daß man eine Lösung in einem organischen Lösungsmittel versprüht, ein weiterer Gewinn an Empfindlichkeit zu erwarten sein.

Gegenüber der häufig durchgeführten photometrischen Bestimmung eines Elements in einem nach Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel gewonnenen Extrakt, kann die flammenphotometrische Bestimmung unter Umständen von Vorteil sein, z. B. dann, wenn die extrahierte Verbindung in dem der Messung leicht zugänglichen Wellenlängengebiet nur wenig oder überhaupt nicht gefärbt ist oder wenn bei dem angewandten Extraktionsverfahren neben dem zu bestimmenden Element auch noch andere Substanzen in gewissem Umfange mitextrahiert werden, die gefärbt sind und so die photometrische Bestimmung stören.

Flammenphotometrische Bestimmungen durch Versprühen der bei Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln erhaltenen Extrakte sind bereits bei einigen Elementen durchgeführt worden[2–4]. Metallverbindungen, die sich mit organischen Lösungsmitteln aus wäßriger Phase extrahieren lassen, seien es nun rein anorganische Verbindungen, Salze anionischer Metallkomplexe mit organischen Basen oder innerkomplexe Verbindungen zwischen organischen Verbindungen und anorganischen Kationen sind in großer Zahl bekannt. Das gleiche gilt für die organischen Lösungsmittel, die für solche Reaktionen verwendet werden können. Die Kombination von extraktiver Trennung und Anreicherung mit flammenphotometrischer Bestimmung wird deshalb prinzipiell in vielen Fällen anwendbar sein. Man darf daher wohl erwarten, daß dies Prinzip auch für bestimmte Aufgaben der praktischen Analyse interessant sein wird.

Unsere Untersuchungen zu diesem Thema galten der Frage: Welche organischen Lösungsmittel sind für diesen Zweck besonders geeignet? In erster Linie war dabei zu untersuchen, in welchem Ausmaß die Intensität einer bei Anregung eines Elementes in der Flamme ausgesandten Analysenlinie durch die Natur des zur Extraktion verwendeten Lösungsmittels beeinflußt wird. Um den Umfang der experimentellen Arbeit nicht über Gebühr anschwellen zu lassen, beschränkten wir unsere Untersuchungen auf das Versprühen organischer Lösungsmittel, in denen innerkomplexe Verbindungen des Kupfers (Kupferdiäthyldithiocarbaminat, Kupferkupferronat, Kupfer-8-hydroxychinolat, Kupfersalicylaldoximat) gelöst waren.

Kupferdiäthyldithiocarbaminat, Kupferkupferronat und Kupfer-8-hydroxychinolat sind ausreichend stark gefärbt, um erkennen zu lassen, ob die Extraktion einer dieser Verbindungen mit einem bestimmten Lösungsmittel im analytischen Sinne als quantitativ zu bezeichnen ist, wenn nicht zu kleine Kupfermengen verwendet werden. Die Zahl der organischen Lösungsmittel, in denen sich die vier genannten Kupferverbindungen lösen, ist beträchtlich. Es ist also möglich, am Beispiel Kupfer den Einfluß einer größeren Zahl organischer Lösungsmittel, die verschiedenen Verbindungsklassen angehören, auf die Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Bestimmung zu untersuchen.

Geräte und Reagentien

Es wurde ein Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss, Typ PMQ II, mit Flammenzusatz verwendet. Die Ansaugcapillare des direktzerstäubenden Brenners hatte einen inneren Durchmesser von 0,48 mm. Die verwendeten organischen Lösungsmittel waren durchweg chemisch rein. In einzelnen Fällen wurden technische Produkte verwendet. Die übrigen angewandten Reagentien waren Handelspräparate des Reinheitsgrades p. a.

Lösungen

1. Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Wäßrige Lösung, durch Zugeben von $NaHCO_3$ auf p_H etwa 8,5 eingestellt. 0,5 mg $(C_2H_5)_2\,NCS_2Na \cdot 3\,H_2O$/ml.

2. Kupferron. Wäßrige Lösung, 0,5 mg $C_6H_9O_2N_3$/ml.

3. 8-Hydroxychinolin. Nach Lösen des Reagenses in Eisessig wurde mit Wasser auf das 100fache Volumen verdünnt. 0,5 mg C_9H_7ON/ml.

4. Salicylaldoxim. Nach Lösen des Reagenses in Äthanol wurde mit Wasser auf das 200fache Volumen verdünnt. 0,5 mg $C_7H_7O_2N$/ml.

Versuchsdurchführung

a) Die Extraktion. Bei allen Versuchen wurden 2 ml einer wäßrigen Kupfersulfatlösung, die 50 μg Kupfer enthielten, vorgegeben. Durch Zufügen von $NaHCO_3$, Salzsäure bzw. Essigsäure und Wasser wurde die Lösung auf eine geeignete H-Ionen konzentration und auf ein Volumen von 7 ml gebracht. Anschließend wurde 1 ml einer der genannten Reagenslösungen zugegeben und dann mit 8 ml organischem Lösungsmittel 2 min geschüttelt. Die Extraktion des Kupfers als Diäthyldithiocarbaminat geschah bei p_H 8,0—8,5[1], während das Kupferkupferronat aus 1 n salzsaurer Lösung[5], das Kupfer-8-hydroxychinolat bei p_H 4,5—5,0[7] und das Kupfersalicylaldoximat bei p_H etwa 3,0[6] extrahiert wurden. Nach dem Trennen der Phasen, was im Bedarfsfalle durch Zentrifugieren beschleunigt wurde, wurde die wäßrige Phase noch 2mal mit je 8 ml organischem Lösungsmittel in gleicher Weise extrahiert, wobei außer bei den Versuchen mit Na-diäthyldithiocarbaminat jedesmal wieder 1 ml der jeweiligen Reagenslösung zugesetzt wurde. Die Extrakte wurden der Reihe nach durch ein kleines Papierfilter (Schl. & Sch. 589/1) in einen 25 ml-Meßkolben gegeben. Zum Auffüllen bis zur Marke wurde ein Lösungsmittel verwendet, das vorher mit einer reagenshaltigen wäßrigen Lösung entsprechender H-Ionenkonzentration geschüttelt worden war. Ein derart behandeltes Lösungsmittel ist in den folgenden Ausführungen als Blindlösung bezeichnet.

b) Die flammenphotometrische Messung. Es wurde mit der Wasserstoff-Sauerstoffflamme gearbeitet. Die Gasdrucke waren zunächst diejenigen, die bei dem verwendeten Brenner zweckmäßig eingestellt werden, wenn man mit wäßrigen Lösungen arbeitet. (230 mm Wassersäule Wasserstoff und 0,30 kg/cm² Sauerstoff). Wasserstoff- und Sauerstoffdruck wurden dann für jedes Lösungsmittel so verändert, daß am Anzeigegerät ein maximaler Ausschlag erhalten wurde. Diese Gasdrucke sind im folgenden als optimal bezeichnet und in der Tab. 1 (Spalte 10) im Einzelnen angegeben (S. 332/33).

Gemessen wurde bei der Kupferlinie 324,8 mμ mit einer Spaltbreite von 0,05 mm, entsprechend einer effektiven Bandbreite von 0,46 mμ. Zur Ermittlung des Flammenuntergrundes bei der gleichen Wellenlänge wurden Blindlösungen versprüht. Die Differenz zwischen dem beim Versprühen kupferhaltiger Extrakte und dem beim Versprühen einer Blindlösung jeweils bei 324,8 mμ gemessenen Ausschlag wurde als Maß für die unter den angewandten Versuchsbedingungen zu erreichende Empfindlichkeit der Kupferbestimmung angesehen. Nach jeder dritten Analysenlösung wurde eine wäßrig-acetonische Kontrollösung bekannten Kupfergehaltes

versprüht und so die Konstanz im Arbeiten der Apparatur überprüft; falls erforderlich wurde mit den am Anzeigegerät angebrachten Regeleinrichtungen auf die früher erreichte Empfindlichkeit nachgestellt.

In allen Fällen wurde auch die Zeit gemessen, in welcher 5 ml des betreffenden Lösungsmittels durch die Brennercapillare angesaugt und versprüht wurden. (Spalte 3 der Tab. 1.)

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt, im Interesse der Kürze nur auszugsweise. Die beim Versprühen von Lösungen der vier verschiedenen untersuchten innerkomplexen Kupferverbindungen in jeweils ein und demselben Lösungsmittel erhaltenen Werte stimmten im allgemeinen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Nur wenn die Extraktion einer dieser Verbindungen mit irgendeinem Lösungsmittel unvollständig war, ergaben sich Abweichungen, die größer waren, als die Streuung der Messungen. Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, bei allen Lösungsmitteln die mit den 4 verschiedenen Kupferverbindungen erhaltenen Werte anzuführen, wie das bei den Lösungsmitteln 1 und 2 geschehen ist, um einen Eindruck von der Größe der aufgetretenen Streuungen zu geben. Bei den übrigen Lösungsmitteln sind durchweg diejenigen Zahlen angegeben, die beim Versprühen kupferdiäthyldithiocarbaminathaltiger Lösungsmittel und der zugehörigen Blindlösungen gemessen wurden. Welche Kupferverbindungen durch das betreffende Lösungsmittel im analytischen Sinne quantitativ extrahiert werden, ist in Spalte 2 der Tab. 1 angegeben, wobei das Kupferdiäthyldithiocarbaminat durch 1, das Kupferkupferronat durch 2, das Kupfer-8-hydroxychinolat durch 3 und das Kupfersalicylaldoximat durch 4 bezeichnet worden sind. Diejenigen Kupferverbindungen, die in dieser Spalte nicht angegeben sind, lassen sich entweder nicht quantitativ extrahieren oder wurden nicht untersucht.

Diskussion des Ergebnisse

Wie schon gesagt, stimmen die beim Versprühen von Lösungen der vier verschiedenen untersuchten Kupferverbindungen in jeweils ein und demselben Lösungsmittel erhaltenen Werte innerhalb der Meßgenauigkeit überein, sofern die Extraktion quantitativ ist. Die Verhältnisse in der Flamme, die für die Anregung des Kupfers von Bedeutung sind, werden danach offensichtlich nicht merklich verändert, wenn das Lösungsmittel kleine Mengen des einen oder des anderen Reagenses enthält, die bei der Extraktion aufgenommen worden sind.

Betrachtet man in Tab. 1 das Verhältnis der Versprühzeiten (Spalte 3) und der Zahlen in Spalte 6, die als Maß für die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung angesehen werden können, so findet man, daß die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung im allgemeinen bei kürzerer Versprühzeit größer ist. Das ist aber keineswegs bei allen Lösungsmitteln so, was verständlich ist, da die Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Bestimmung ja von zahlreichen Faktoren beeinflußt wird (Verbrennungs- und Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels, Größe und Verdampfungsgeschwindigkeit der in die Flamme gelangenden Tröpfchen, Flammengröße u. a.), worüber an dieser Stelle nicht zu diskutieren ist.

Das Ausmaß, in dem die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung durch Verändern der Gasdruckverhältnisse gegenüber den beim Versprühen

Tabelle 1. *Der Einfluß des Lösungsmittels bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Kupfers*

Lösungsmittel	Kupfer extrahiert als *	Versprühzeit in Sekunden je 5 ml Lösung	Zeigerausschlag in Skalenteilen bei 0,30 kg/cm² O_2 und 230 mm WS H_2			Zeigerausschlag in Skalenteilen bei optimalem Gasdruckverhältnis			Optimales Gasdruckverhältnis kg/cm² O_2 mm WS H_2
			Cu-Extrakt	Blindlösung	Differenz	Cu-Extrakt	Blindlösung	Differenz	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Ameisensäure-n-butylester	1	105	53,9	34,9	19,0	61,5	36,3	25,2	0,57/200
	2	108	53,9	34,2	19,7				
	3	111	51,6	32,4	19,2				
	4	104	52,3	33,4	18,9				
2 Ameisensäure-amylester	1	134	58,5	41,8	16,7	66,5	38,8	27,7	0,59/250
	2	141	58,0	41,9	16,1				
	3	142	56,8	40,3	16,5				
	4 (unvollst.)	136	51,3	40,0	11,3				
3 Ameisensäure-i-amylester	1, 2	133	56,5	38,5	18,0	67,9	39,0	28,9	0,60/250
4 Essigsäure-äthylester	1, 2, 3, 4,	86	46,2	24,0	22,2	54,5	29,6	24,9	0,54/180
5 Essigsäure-n-propylester	1, 2, 3, 4	108	46,1	27,8	18,3	55,5	27,5	28,0	0,58/250
6 Essigsäure-i-propylester	1, 2, 3, 4	109	40,9	25,0	15,9				
7 Essigsäure-n-butylester	1, 2, 3, 4	110	58,6	41,5	17,1	68,9	44,6	24,3	0,59/250
8 Essigsäure-i-butylester	1	146	40,9	25,0	15,9				
9 Essigsäure-i-amylester	1, 2, 3, 4	136	45,5	25,8	19,7	58,1	30,3	27,8	0,60/250
10 n-Amylalkohol	1	587	20,6	17,2	3,4				
11 i-Amylalkohol	1	598	19,6	16,7	2,9				
12 Diäthylketon	1, 2, 3, 4	78	55,7	34,3	21,4	62,0	33,6	28,4	0,60/133
13 Di-n-propylketon	1, 2, 3, 4	104	44,2	25,7	18,5	60,3	35,3	25,0	0,58/170
14 Di-i-propylketon	1, 2	110	43,9	25,7	18,2	61,8	35,4	26,4	0,54/200
15 Methyläthylketon	1, 2, 3, 4	92	42,8	24,2	18,6	57,9	27,8	30,1	0,60/133

* Siehe Text unter „Versuchsbedingungen“.

Tabelle 1 *(Fortsetzung)*

16 Methyl-n-propylketon	1, 2, 3, 4	92	43,5	24,3	19,2	60,9	33,4	27,5	0,55/160
17 Methyl-i-propylketon	1, 2, 3, 4	92	42,5	22,7	19,8	60,0	34,4	25,6	0,55/160
18 Methyl-i-butylketon	1, 2, 3, 4	96	42,3	22,5	19,8	58,6	34,3	24,3	0,55/185
19 Äthyl-i-propylketon	1, 2, 3, 4	97	44,9	24,3	20,6	61,6	34,1	27,5	0,55/144
20 n-Propyl-i-butylketon	1, 2, 3, 4	95	43,7	22,9	20,8	60,1	32,8	27,3	0,60/195
21 Acetophenon	1	285	36,0	28,0	8,0	56,0	35,8	20,2	0,60/250
22 Acetylaceton	1	148	50,5	34,6	15,9				
23 Cyclohexanon	1	419	23,9	17,8	6,1				
24 Diäthyläther	1, 2, 4	49	35,8	16,0	19,8	35,2	14,0	21,2	0,35/230
25 Di-n-propyläther	1, 4	63	38,9	17,7	21,2	48,2	26,0	22,2	0,35/230
26 Di-i-propyläther	1, 4	59	37,6	17,8	19,8				
27 Di-n-butyläther	1	98	42,6	22,5	20,1	51,8	28,9	22,9	0,35/220
28 Methyl-n-hexyläther	1	188	35,6	25,3	10,3				
29 Phenylmethyläther	1, 2, 3, 4	149	50,7	34,7	16,0	106,0	65,0	41,0	0,60/145
30 Chloroform	1	202	12,7	7,7	5,0				
31 Tetrachlorkohlenstoff	1	212	12,2	8,5	3,7				
32 Trichloräthylen	1	215	25,2	16,0	9,2				
33 Nitroäthan	1, 2, 3, 4	139	36,9	20,9	16,0	44,9	26,5	18,4	0,45/250
34 Nitrobenzol	1	355	28,0	21,0	7,0				
35 Benzol	1, 2, 3, 4	95	63,8	40,3	23,5	111	67,0	44,0	0,60/180
36 Toluol	1, 2, 3, 4	89	60,9	38,0	22,9	112	67,5	44,5	0,60/140
37 Xylol	1, 2, 3, 4	99	61,2	39,5	21,7	105	61,0	44,0	0,60/100
38 Ligroin	2	72	25,6	8,8	16,8	48,3	26,5	21,8	0,28/80
39 Petroläther	1, 2	55	6,7	0,4	6,3	33,0	20,7	12,3	0,52/147
40 Cyclohexan	1, 4	135	45,3	31,5	13,8	63,0	36,3	26,7	0,52/147

wäßriger Lösungen anzuwendenden Drucken beeinflußt wird, ist bei verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich (Spalten 6 u. 9). Während z. B. bei den aliphatischen Äthern der erreichbare Empfindlichkeitsgewinn gering ist, erzielt man bei aliphatischen Estern und Ketonen Empfindlichkeitssteigerungen um bis zu etwa 50% und bei den aromatischen Verbindungen etwa eine Verdoppelung der Empfindlichkeit.

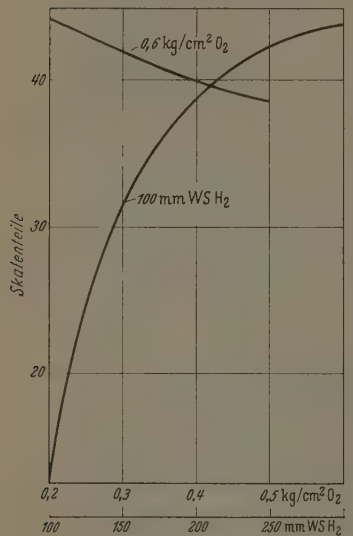

Abb. 1. Der Einfluß der Gasdrucke von Wasserstoff und Sauerstoff auf die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung bei Lösungen von Kupferdiäthyldithiocarbaminat in Xylol

Abb. 1 zeigt, in welcher Weise die Differenz zwischen dem beim Versprühen einer Cu-DDTC-Lösung in Xylol und dem beim Versprühen einer entsprechenden Blindlösung erhaltenen Ausschlag durch die Wasserstoff- und Sauerstoffdrucke beeinflußt wird.

Lösungsmittel, die einer homologen Reihe angehören, zeigen ein weitgehend ähnliches Verhalten, weshalb die einzelnen Lösungsmittelgruppen gesondert besprochen werden sollen.

Alkohole. Die hier gefundenen geringen Empfindlichkeiten dürften weitgehend auf die relativ langen Versprühzeiten der verwendeten höheren Alkohole zurückzuführen sein.

Ester. Die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung ist etwa 14 bis 18mal so groß wie beim Versprühen wäßriger Lösungen, wenn mit den für das Versprühen wäßriger Lösungen anzuwendenden Gasdrucken gearbeitet wird. Wendet man hingegen optimale Gasdruckverhältnisse an, so erzielt man einen Empfindlichkeitsgewinn um den Faktor 21—24.

Ketone. Bei den aliphatischen Ketonen liegen die Verhältnisse ungefähr so wie bei den untersuchten aliphatischen Estern. Abweichend verhält sich das Acetophenon. Die lange Versprühzeit bedingt hier eine wesentlich geringere Empfindlichkeit, zum anderen macht sich aber auch die vorhandene aromatische Gruppe bemerkbar, wie man an dem starken Einfluß erkennt, den eine Steigerung des Sauerstoffdruckes ausübt.

Äther. Die beim Versprühen ätherischer Lösungen bei Gasdrucken, wie sie zum Versprühen wäßriger Lösungen angewendet werden, erreichten Empfindlichkeiten sind etwa die gleichen, wie man sie mit aliphatischen Estern oder Ketonen erreicht. Die recht kurzen Versprühzeiten verlangen aber größere Mengen an Probelösung. Ferner wurde beobachtet, daß beim

Versprühen kupferhaltigen Diäthyläthers der Zeigerausschlag um bis zu 15% des anfänglich erhaltenen Ausschlages zurückging. Die Brennerflamme wird beim Einsprühen von Äther beträchtlich höher und breiter, so daß wahrscheinlich eine Neujustierung der Brennerstellung zum optischen System erfolgen muß, wenn das vom wirksamsten Teil der Flamme ausgehende Licht in die Apparatur eintreten soll. Bei Verwendung einer Ansaugcapillare von 0,28 mm innerem Durchmesser anstelle der sonst verwendeten Capillare mit einem inneren Durchmesser von 0,48 mm wurde die Flamme zwar kleiner und die Versprühzeit betrug nun etwa 100 sec statt etwa 55, doch verringerte sich dabei die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung. Abweichend verhält sich in dieser Gruppe der Phenylmethyläther, einmal hinsichtlich der längeren Versprühzeit, vor allem aber dadurch, daß hier durch Änderung der Gasdruckverhältnisse eine bedeutende Empfindlichkeitssteigerung erreicht wird, was zweifellos mit dem Vorhandensein einer aromatischen Gruppe zusammenhängt.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe. Die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel erreichbare Empfindlichkeit der Kupferbestimmung ist wesentlich geringer als das bei den meisten anderen untersuchten organischen Lösungsmitteln der Fall ist. Die Brennerflamme wird beim Einsprühen dieser Verbindungen auffallend schmal und klein. Es entstehen große Mengen Phosgen. Man wird diese Lösungsmittel deshalb kaum für dich allein, sondern höchstens in Gemischen mit anderen Lösungsmitteln einsetzen.

Nitrierte Kohlenwasserstoffe. Diese werden nur selten zu Extraktionen verwendet. Die Versuche mit Nitroäthan und Nitrobenzol zeigen, daß hier besonders günstige Effekte nicht zu erwarten sind.

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Wenn man bei diesen Lösungsmitteln mit Gasdrucken arbeitet, wie sie beim Versprühen wäßriger Lösungen zu verwenden sind, so ist die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung etwa die gleiche wie beim Arbeiten mit Estern und Ketonen unter denselben Verhältnissen. Die Empfindlichkeit nimmt aber beträchtlich zu, wenn man zu optimalen Gasdruckverhältnissen übergeht. Besonders die Steigerung des Sauerstoffdruckes spielt eine Rolle. Gegenüber dem Arbeiten mit wäßrigen Lösungen erzielt man dann einen Empfindlichkeitsgewinn um den Faktor 40. Da sich sehr viele innerkomplexe Metallverbindungen mit diesen Lösungsmitteln extrahieren lassen und auch die Phasentrennung zwischen dem organischen Lösungsmittel und der wäßrigen Phase rasch vonstatten geht, wird man Benzol, Toluol und Xylol besonders gern verwenden. Allerdings ist auch der Flammenuntergrund relativ hoch. Die Versprühzeit ist mit etwa 100 sec je 5 ml Lösungsmittel nicht zu kurz.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe. Von der Untersuchung definierter Verbindungen aus der Reihe der Kettenkohlenwasserstoffe wurde abgesehen.

Petroläther und Ligroin erwiesen sich als wenig geeignet. Sie haben relativ kurze Versprühzeiten und die beim Versprühen dieser Lösungsmittel erhaltene Flamme ist noch größer, als die, welche beim Versprühen aliphatischer Äther erhalten wird. Der nicht sehr heiße innere blaue Kegel der Flamme erreicht eine Höhe von mehreren Zentimetern und die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung ist relativ gering. Es ist allerdings möglich, daß bei einer Änderung der Brennerstellung zum Spalt bessere Effekte erreicht werden. Cyclohexan eignet sich etwas besser, doch ist es den Estern und Ketonen und besonders den aromatischen Kohlenwasserstoffen hinsichtlich seiner Brauchbarkeit unterlegen.

Die bei unseren Versuchen erhaltenen Zahlen (s. Tab. 1) können natürlich nur Vergleichswerte sein. Sie können sich nicht nur in ihren Absolutwerten, sondern auch im Verhältnis untereinander verändern, wenn mit anderen Brennern, mit engeren oder weiteren Capillaren gearbeitet wird und wenn man in jedem einzelnen Falle die Stellung des Brenners zum Spalt der Höhe nach verändert. Immerhin dürfte unseren Versuchsergebnissen zu entnehmen sein, welche Lösungsmittel in erster Linie in Frage kommen, wenn man beabsichtigt, quantitative Bestimmungen in der Weise durchzuführen, daß man das zu bestimmende Element mit einem organischen Lösungsmittel aus der wäßrigen Analysenlösung extrahiert und nun in diesem Extrakt flammenphotometrisch bestimmt.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Kupferbestimmung bei 40 verschiedenen organischen Lösungsmitteln, in denen innerkomplexe Verbindungen des Kupfers mit organischen Verbindungen gelöst waren, untersucht. Aliphatische Ester und Ketone, sowie Phenylmethyläther, Benzol, Toluol und Xylol erwiesen sich als besonders geeignet. Bei der angewandten Versuchsanordnung ließ sich die Empfindlichkeit der Bestimmung hierdurch auf etwa das 40fache derjenigen steigern, wie man sie beim Versprühen rein wäßriger Kupferlösungen erreicht.

Unsere Arbeit wurde durch Gaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

[1] Bode, H.: Diese Z. **144**, 166 (1955). — [2] Bryan, H. A., u. J. A. Dean: Analyt. Chemistry **29**, 1289 (1957); vgl. diese Z. **162**, 126 (1958) — [3] Dean, J. A., u. J. H. Lady: Analyt. Chemistry **27**, 1533 (1955); **28**, 1887 (1956); vgl. diese Z. **151**, 309 (1956); **157**, 303 (1957). — [4] Massey, H. F.: Analyt. Chemistry **29**, 365 (1957); vgl. diese Z. **159**, 71 (1957). — [5] Meunier, P.: C. R. Acad. Sci. **199**, 1250 (1934); vgl. diese Z. **107**, 226 (1936). — [6] Simonsen, S. H., u. H. M. Burnett: Analyt. Chemistry **27**, 1336 (1955); vgl. diese Z. **150**, 463 (1956). — [7] Umland, F.: Habilitationsschrift Hannover 1957.

Prof. Dr. Helmut Bode, Hannover, Körnerstr. 6

Aus dem Institut für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Potsdam-Rehbrücke

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Amylose in Stärke nach der „Blauwert"-Methode unter Verwendung des Universalcolorimeters von B. Lange

Von
M. Ulmann und S. Augustat

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 6. März 1958)

1. Einleitung

Nachdem vor allem durch die Arbeiten von K. H. Meyer[15] das Vorliegen von zwei Grundkomponenten in der Stärke, des Amylopektins und der Amylose, nachgewiesen und ihre Strukturunterschiede im Prinzip festgestellt worden waren, wie auch deren getrennte Isolierung hauptsächlich durch die Arbeiten von T. J. Schoch[18] in weitgehendem Maße ermöglicht wurde, beanspruchte eine quantitative Bestimmung der beiden Stärkekonstituenten ganz besonderes Interesse. Eine Fraktionierung des natürlichen Gemisches von Amylopektin und Amylose und Auswägung der gewonnenen Fraktionen erbringt infolge der hierbei auftretenden Substanzverluste keine quantitativen Ergebnisse. Genauere Werte erhält man mittels verschiedener physikalisch-chemischer Methoden, die sich auf die Ausnutzung der Reaktion der Stärkekomponenten mit Jod stützen. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Versuche zur quantitativen Bestimmung der Amylose.

Der Amylosegehalt einer Stärkelösung läßt sich entweder durch Verfolgung der Konzentration an freiem Jod bei Zugabe von Jodlösung zu der zu untersuchenden Stärkelösung feststellen oder durch eine colorimetrische Untersuchung der Reaktion der Stärkekomponenten mit Jod.

Bei denjenigen Methoden, die auf eine Bestimmung der Konzentration des freien Jods hinauslaufen, nutzt man die Tatsache aus, daß die lineare Komponente der Stärke, die Amylose, ein viel stärkeres Jodbindungsvermögen besitzt als der verzweigtkettige Anteil, das Amylopektin. Während Amylose etwa 20% J zu binden vermag, nimmt Amylopektin nur 0,5—1% J auf. Bei Titration einer Stärkelösung mit J-KJ-Lösung steigt nach Absättigung der Amylose mit Jod die Konzentration an

freiem Jod in der Lösung sprunghaft an. Zur laufenden Bestimmung dieses freien Jods bedienten sich F. L. Bates, D. French u. R. E. Rundle[2] eines potentiometrischen Verfahrens, während B. L. Larson, K. A. Gilles u. R. Jenness[12] eine amperometrische Methode ausarbeiteten. Beide Verfahren sind jedoch für Reihenuntersuchungen zur quantitativen Bestimmung des Amylosegehalts wegen zu großen Zeitaufwandes nicht rationell genug.

Bei den colorimetrischen Methoden sucht man die intensiv blaue Farbe des Amylose-Jodkomplexes, der auch viel kräftiger gefärbt ist als der violette Amylopektin-Jodkomplex, für die quantitative Bestimmung des Amyloseanteiles der Stärke auszunutzen. Erschwerend wirkt sich hier aus, daß das gegenseitige Verhalten von Amylose und Jod, wie auch von Amylopektin und Jod recht kompliziert ist und nicht als eindeutig aufgeklärt gelten kann. Das bedingt auch, daß bei Untersuchungen eines bestimmten Stärkepräparates hiervon erst künstliche Fraktionen hergestellt werden müssen, ehe nach Aufstellung einer Eichkurve für die Amylose ihr Gehalt in der Ausgangsstärke ermittelt werden kann[1,5].

Unter den colorimetrischen Methoden der Amylosebestimmung ist an erster Stelle die photocolorimetrische Methode zur Bestimmung des sogenannten „Blauwertes" einer Stärkelösung zu nennen. Eine allgemeinere Anwendung hat letztere Methode bisher aber auch nicht erringen können, was vielleicht weniger an den nicht ganz übersichtlichen theoretischen Grundlagen der Methode liegt, als am erforderlichen apparativen Aufwand. Daher erschien es erwünscht, zu versuchen, in dieser Richtung zu einfacheren Arbeitsverfahren zu kommen.

2. Die „Blauwert"-Methode

Das von R. M. McCready u. W. Z. Hassid[13] vorgeschlagene photocolorimetrische Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Amylose in einer Stärke, zur Bestimmung des „Blauwertes" („BV" = blue value), das auch als Standardmethode für Stärkeuntersuchungen vorgeschlagen worden ist, läuft letzten Endes auf die Ermittlung der Durchlässigkeit bzw. der daraus errechenbaren Extinktion einer Lösung der Stärke-Jodkomplexe unter bestimmten, für eine gegebene Arbeitsweise genau festgelegten Bedingungen hinaus. Der gefundene Extinktionswert wird dabei üblicherweise als „Blauwert" bezeichnet. R. M. McCready u. W. Z. Hassid[13] benutzten zur Messung der Lichtdurchlässigkeit von Stärke-, Amylose- und Amylopektin-Jodlösungen das empfindliche photoelektrische Colorimeter von Klett-Summerson bei Anwendung des roten Filters K 66, das hauptsächlich in dem Wellenlängenbereich 640—700 mμ lichtdurchlässig ist. Ähnliche colorimetrische Verfahren, wobei jedoch, abgesehen von anderen angewandten Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Komponenten und anderen Grundlagen der

aufzustellenden Eichkurve, mit anderen colorimetrischen Apparateanordnungen gearbeitet wurde, sind weiterhin verschiedentlich in Vorschlag gebracht worden. Hier liegt auch wieder ein Hinweis auf die Kompliziertheit der bei einer Amylosebestimmung vorliegenden mannigfaltigen Probleme. R. W. Kerr[6] sowie R. W. Kerr u. O. R. Trubell[7] wandten zur Untersuchung der Lichtdurchlässigkeit von Stärkelösungen bei einer Wellenlänge von 610 mμ ein Coleman-Spektrophotometer an, E. J. Bourne, W. N. Haworth, A. Macey u. S. Peat[3] ein Spekker-Absorptiometer, wobei bei einer Wellenlänge von 680 mμ unter Verwendung einer 4 cm-Küvette gearbeitet wurde. Diese vor allem in der angelsächsischen Literatur beschriebenen photocolorimetrischen Verfahren zur quantitativen Amylosebestimmung haben keine allgemeine Anwendung gefunden, was, wie schon erwähnt, zum Teil auf die durch das Fehlen der notwendigen hochwertigen Apparaturen bedingten Erschwernisse zurückzuführen ist. Bei der Wichtigkeit der Frage einer nicht zu komplizierten quantitativen Gehaltsbestimmung der einzelnen Stärkekomponenten ist es daher ein dringendes Erfordernis, zu versuchen, ob sich die photocolorimetrische Bestimmung der Amylose nicht auch mit einfacheren Apparaturen würde durchführen lassen. In der vorliegenden Arbeit wird über das Ergebnis eines derartigen Versuches berichtet und die Durchführung einer derartigen Bestimmungsmethode nebst Aufstellung der hierfür erforderlichen Eichkurve beschrieben.

3. Die Anwendung eines Lange-Colorimeters für die quantitative Bestimmung der Amylose in Kartoffelstärke

Bei der Frage nach einfacheren lichtelektrischen Colorimetern bot sich vor allem das Universalcolorimeter von B. Lange[10] für die Amylosebestimmung an. Eingehende Versuche in dieser Richtung zeigten, daß es sich auch für den vorliegenden Zweck mit Erfolg anwenden läßt und Messungen mit hinreichender Genauigkeit ermöglicht.

Es wurde mit dem Universalcolorimeter Modell VI gearbeitet. Dieses hat gegenüber dem älteren Modell IV den Vorteil, daß es mit einer 50% Licht absorbierenden Verdunklungsklappe ausgerüstet ist und die Lampe eine doppelt so hohe Leistungsaufnahme (10 W) hat, so daß man je nach Bedarf die Grundempfindlichkeit (1 Skalenteil = 1% Absorption) oder die doppelte Empfindlichkeit (1 Skalenteil = 0,5% Absorption) einstellen kann. Als Filter wurde das zu dem Colorimeter lieferbare, orangefarbene Filter OG 2 benutzt, das in dem Wellenlängenbereich von 644 bis 700 mμ eine Durchlässigkeit von 99% besitzt. Die Absorptionsmessungen wurden in 100ml-Küvetten (Schichtdicke = 34,5 mm) vorgenommen.

a) Herstellung der zu colorimetrierenden Lösung

Das Verhältnis der Konzentrationen von Kohlenhydrat, Jod und Kaliumjodid wurde entsprechend der Vorschrift von R. W. Kerr u. O. R. Trubell[7] gewählt (1 : 1 : 1,5). 100 mg der zu untersuchenden

Stärke (bzw. Amylose oder Amylopektin) werden hiernach in 1 n NaOH-Lösung bei Raumtemperatur gelöst. Nach der ursprünglichen Vorschrift der obengenannten Autoren soll die Stärkesubstanz in 10 ml 0,67 n Natronlauge dispergiert werden, während R. W. Kerr später[6] die Dispergierung in 3,33 ml 2 n KOH-Lösung empfahl. Die bei der nachfolgenden Neutralisation der Lauge mit Salzsäure resultierende Salzkonzentration war somit in allen Fällen die gleiche. Bei den vorliegenden Untersuchungen erschien es zweckmäßig, die Dispergierung in 1 n Natronlauge vorzunehmen, da nach Ergebnissen von M. I. Knjaginitčev u. T. M. Ščinnikova[8] die homogensten Stärkelösungen beim Lösen der Proben in 1 n NaOH-Lösung bei Zimmertemperatur erhalten werden. Anwendung niedrigerer oder höherer NaOH-Konzentrationen ergibt keine homogenen Lösungen, und zwar im ersten Falle wegen einer unzureichenden Alkalikonzentration und im zweiten Falle wegen eines zu geringen Gehaltes an freiem Wasser.

Die den Blauwertmessungen zu unterwerfenden Lösungen sind im einzelnen wie nachstehend beschrieben hergestellt worden. 100 mg Kohlenhydrat (auf trockene Substanz bezogen) werden in einem 25 ml-Becherglas mit 6,66 ml 1 n Natronlauge versetzt und etwa 24 Std bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Die Dispergierung des Kohlenhydrats in der Natronlauge läßt sich durch gelegentliches Umrühren der Lösung mit einem Glasstab fördern.

Nach erfolgter vollständiger Dispergierung der Substanz wird die Lösung in einen 2 l-Meßkolben übergeführt. Hat man die kolloidale Stärkelösung in den Kolben übergespült, so empfiehlt sich ein mehrmaliges, kräftiges Umschütteln des Kolbens, um Associate (worauf unterschiedliche Lichtbrechungsverhältnisse in der Lösung hinweisen) in feinste Verteilung zu bringen und auf diese Weise die Lösung so homogen wie möglich zu machen. Ein solches Schütteln empfiehlt sich um so mehr, als auch säulenchromatographische Untersuchungen[20a] gezeigt hatten, daß beim Schütteln von verdünnten Stärkelösungen höhere Amylopektinaggregate eine Desaggregation erfahren.

Die in den Meßkolben übergeführte Stärkelösung wird auf etwa 1,5 l verdünnt, mit $\sim$ 1 n Salzsäure auf den p_H-Wert 5 neutralisiert, zur Lösung werden dann 20 ml einer Standard-Jodlösung (5 g Jod und 7,5 g KJ je Liter) zugegeben, der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt.

Vor den eigentlichen Absorptionsmessungen werden jeweils 25 ml der Lösung auf 150 ml verdünnt, was einer Kohlenhydratkonzentration von 8,33 mg/l entspricht. Diese Herabsetzung der Konzentration der Lösung auf den sechsten Teil hat sich bei Verwendung der 34,5 mm weiten 100 ml-Küvetten als am günstigsten herausgestellt, da unter diesen Bedingungen die Absorptionsunterschiede zwischen Jod-Amylose und Jod-Amylopektin einen weiten Bereich auf der Colorimeterskala umfassen und andererseits die Absorption den Werten 0 bzw. 100% nicht zu nahe kommt. Letzteres ist deshalb wichtig, weil in der Nähe dieser Werte die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes beeinträchtigt wird.

Die Bestimmung der Absorption wird bei 20° C $\pm$ 1° C vorgenommen. Nach R. S. Higginbotham u. G. A. Morrison[4] kann der Temperatureinfluß vernachlässigt werden, wenn die Konzentration des freien Jods genügend groß ist. Letzteres ist bei dem hier gewählten Verhältnis von Stärke zu Jod (1:1) der Fall. Die Ablesung der prozentualen Absorption muß allerdings sofort nach Einsetzen der

Küvette mit der zu untersuchenden Lösung in das Colorimeter erfolgen, da sich die Lösung bereits innerhalb einer Minute infolge des durch die Lösung gehenden Lichtstromes so weit erwärmt, daß der Absorptionswert merklich abnimmt.

b) Ermittlung der Eichkurve für die quantitative Amylose-Bestimmung

Zur Gewinnung von reiner für die Aufstellung einer Eichkurve notwendigen Amylose und reinem Amylopektin aus Kartoffelstärke wurde ein von K. H. Meyer[14] angegebenes Verfahren angewandt, das auf der von T. J. Schoch[18] entwickelten Methode zur Trennung der beiden Stärkekonstituenten beruht. Als Amylose-Standardmaterial wurde die niedermolekulare, von K. H. Meyer[14] als Amylose A_1 bezeichnete Fraktion benutzt, die bei diesem Verfahren durch Extrahieren mittels Wasser von etwa 65°C der unter diesen Bedingungen noch unzerplatzten Stärkekörner gewonnen wird. Ein solches Amylosepräparat entspricht ungefähr den von R. M. McCready u. W. Z. Hassid[13] bzw. R. W. Kerr u. O. R. Trubell[7] für die Ermittlung der Blauwert-Eichkurve benutzten Präparaten. Das Standard-Amylopektinpräparat wurde aus der nach Abtrennung der höhermolekularen Amylose A_2 verbleibenden Lösung durch Fällung mit Aceton gewonnen. Die für die Aufstellung der Eichkurve benutzten Präparate wurden säulenchromatographisch[20b,c] auf ihre Reinheit geprüft. Die Anwendung reiner Präparate ist von besonderer Wichtigkeit, da man andernfalls eine fehlerhafte Eichkurve erhält.

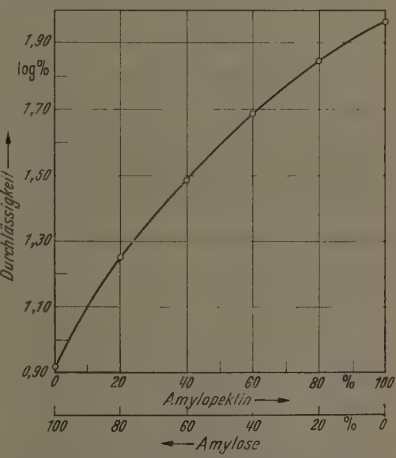

Abb. 1. Eichkurve zur quantitativen Bestimmung des Amylose-Amylopektin-Verhältnisses in Kartoffelstärke auf photocolorimetrischem Wege

Zur Aufstellung der Eichkurve für die quantitative Amylosebestimmung wurde je eine Lösung von reiner Amylose und reinem Amylopektin für die Bestimmung ihres Blauwertes hergestellt, wobei jeweils 100 mg der reinen Fraktion (auf Trockensubstanz bezogen) zur Anwendung kamen. Nach Messung der Absorptionswerte der Jod-Kohlenhydratlösungen der reinen Komponenten wurden die beiden Lösungen in verschiedenen Verhältnissen derart gemischt, daß man Lösungen mit 20, 40, 60 und 80% Amylose erhielt. Der Logarithmus der prozentualen Durchlässigkeit (log % D) der Lösungen mit unterschiedlichem Amylose-Amylopektin-Verhältnis wurde gegen die prozentuale Zusammensetzung der Kohlenhydratsubstanz in ein Diagramm eingetragen.

Man erhält, wie Abb. 1 zeigt, eine schwach konkav gebogene Kurve. R. W. Kerr[6] sowie R. W. Kerr u. O. R. Trubell[7] hatten unter Verwendung eines Coleman-Spektrophotometers mit Licht der Wellenlänge 610 mμ eine lineare Abhängigkeit festgestellt. Die Abweichung der Eichkurve von einer Geraden beeinflußt die bei dem Lange-Gerät zu erwartende Meßgenauigkeit (siehe weiter unten) jedoch nicht und hängt wahrscheinlich mit der mangelnden Monochromasie der Strahlung zusammen[9a], da ja bei Vorschaltung des Filters OG 2 kein monochromatisches Licht durchgelassen wird, sondern Licht in dem Wellenlängenbereich 644—700 mμ.

c) Zur Arbeitsweise des Lange-Universalcolorimeters

Der colorimetrische Vergleich der Jod-Kohlenhydratlösungen wurde gegen destilliertes Wasser vorgenommen. Einige Autoren, z. B. L. E. Simerl u. B. L. Browning[19], R. M. McCready u. W. Z. Hassid[13] sowie J. P. Nielsen[17] verglichen die Farbe der Lösungen mit einer Lösung, die wohl die Reagentien, nicht aber die Stärkesubstanz enthielt. R. W. Kerr u. O. R. Trubell[7] verglichen dagegen die Farbe der Jod-Kohlenhydratlösungen mit einer Stärkelösung ohne Jodzugabe. Da es jedoch, wie auch von L. H. Lampitt u. Mitarb.[11] nachgewiesen wurde, für Vergleichszwecke ohne Bedeutung ist, ob der Vergleich gegen Stärkelösung oder gegen destilliertes Wasser vorgenommen wird, wurde bei vorliegenden Untersuchungen das einfachere Verfahren, d. h. der Vergleich mit destilliertem Wasser, gewählt.

Bei Ablesungen auf der Skala des Lange-Colorimeters müssen die Zehntelprozente geschätzt werden, da das Gerät je 1% Absorption einen Teilstrich aufweist. Die erste Stelle nach dem Komma ist deshalb schon mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Da beim Arbeiten mit lichtelektrischen Colorimetern unter Verwendung der Ausschlagsmethode außerordentlich hohe Anforderungen an die Konstanz der Strahlungsquelle gestellt werden, wenn man die Genauigkeit visueller Methoden erreichen will[9b], wurde der Netzstrom durch einen Spannungsgleichhalter geschickt, der Spannungsschwankungen bis zu 15—20% ausgleicht und den Strom auf 220 V $\pm$ 1% konstant erhält. Hat man keinen Spannungsgleichhalter zur Verfügung, so empfiehlt es sich, den Strom aus einem Akkumulator zu entnehmen. Das Lange-Colorimeter läßt sich hierzu durch einen einfachen Schalter auf Akkumulatorbetrieb umstellen. Will man mit einem Gerät wie dem Lange-Colorimeter die Genauigkeit visueller Verfahren erzielen, so ist die Intensität der Strahlungsquelle auf mindestens 1% und damit die an der Lampe liegende Spannung auf wenigstens 0,3% konstant zu halten[9c]. Bei Verwendung von Ausschlags- und Kompensationsmethoden ist ohnehin die Erreichung von Genauigkeiten unter 1% meist nicht möglich, schon deshalb nicht, weil die Ablesestreuung der üblichen Strommeßgeräte nur selten weniger als 1% des Skalenendwertes beträgt[9d].

Wie aus der Eichkurve (Abb. 1) zu entnehmen ist, liegen die bei 1% Fehler in der Absorptionsmessung zu erwartenden absoluten Fehler im Amylosegehalt im unteren Teil der Eichkurve, z. B. bei etwa 10% D

(log % D = 1,000) bei etwa ± 2% Amylose, im unteren Teil der Kurve (z. B. 85% D) bei etwa ± 1% Amylose. Der relative, d. h. der auf den zu bestimmenden Amylosegehalt bezogene Fehler ist natürlich bei hohen Amylosegehalten kleiner als bei niedrigen. Liegt der Amylosegehalt z. B. bei 92% (log % D = 1,079), so beträgt der absolute Fehler ± 2% Amylose, d. h. der relative, auf den Amylosegehalt bezogene Fehler etwa ± 2%. Mißt man dagegen einen Amylosegehalt von 6% (log % D = 1,935), so beträgt der absolute Fehler zwar nur ± 1% Amylose, der relative Fehler dagegen ± 17% des angegebenen Wertes.

4. Der Gehalt von Kartoffelstärke an Amylose auf Grund des „Blauwertes" ihrer Lösung

Bei der Bestimmung des Gehaltes an Amylose von käuflicher Kartoffelstärke unter Verwendung des Universalcolorimeters Modell VI von B. Lange ergab sich ein durchschnittlicher Wert von 27% Amylose. Dieser Wert kommt dem von R. W. Kerr u. O. R. Trubell[7] für Kartoffelstärke auf Grund einer „Blauwert"-Bestimmung angegebenen Wert von 25,5% recht nahe, während R. M. McCready u. W. Z. Hassid[13] nach ihrer „Blauwert"-Methode nur 20% finden. Die Arbeitsweise letzterer Autoren wurde von S. Mukherjee u. S. Bhattacharyya[16] etwas modifiziert. Die Bestimmung des Amylosegehaltes von Kartoffelstärke ergab 27,2%.

Zieht man die Resultate der Amylosebestimmung in Kartoffelstärke, wie sie unter Verwendung ganz andersartiger Methoden gewonnen wurden, zum Vergleich heran, so findet man einen sehr breiten Streubereich, der sich von etwa 17% bis 30% Amylose erstreckt. Inwieweit hierfür methodische Fehler, teilweise bedingt durch die noch ungenügende Kenntnis des Gesamtaufbaues der Stärke und ihres kolloidchemischen und reaktionsmäßigen Verhaltens, eine Rolle spielen, oder ob sich einzelne Kartoffelsorten in ihrem Amylosegehalt unterscheiden, bleibt vorläufig noch offen. Infolge Fehlens eindeutiger Bestimmungsmethoden für die Amylose der Stärke ließen sich diese Fragen bisher nicht systematisch bearbeiten. Der in der Literatur für das Verhältnis von Amylopektin und Amylose in Kartoffelstärke meistens angegebene Wert von 8:2 dürfte in dieser allgemeinen Fassung jedenfalls kaum zu Recht bestehen.

Zusammenfassung

Im Bestreben, unter Zugrundelegung der colorimetrisch verfolgbaren Reaktion zwischen den Stärkekomponenten und Jod, zu einer ohne einen größeren Apparateaufwand durchführbaren Bestimmungsmethode für Amylose zu kommen, wurde ein photocolorimetrisches „Blauwert"-Verfahren zur Ermittlung des Amylosegehaltes von Stärke unter Verwendung des Universalcolorimeters von B. Lange ausgearbeitet. Über

die Herstellung der zu colorimetrierenden Lösung, die Aufstellung einer Eichkurve und die Durchführung der Messungen werden detaillierte Angaben gebracht. Der auf die beschriebene Weise ermittelte Amylosegehalt ist, wie am Beispiel der Amylose von Kartoffelstärke gezeigt wird, maximal mit einem Fehler von $\pm$ 2% Amylose behaftet. Für den Amylosegehalt von käuflicher Kartoffelstärke wurde 27% gefunden.

Literatur

[1] Baldwin, R. R., R. S. Bear u. R. E. Rundle: J. Amer. chem. Soc. **66**, 111 (1944). — [2] Bates, F. L., D. French u. R. E. Rundle: J. Amer. chem. Soc. **65**, 142 (1943). — [3] Bourne, E. J., W. N. Haworth, A. Macey u. S. Peat: J. chem. Soc. (London) **1948**, 924. — [4] Higginbotham, R. S., u. G. A. Morrison: J. Textile Inst., Trans. **40** T, 201 (1949). — [5] Inoue, Y., u. K. Onodera: J. agric. chem. Soc. Japan **25**, 135 (1951/52); vgl. C. A. **47**, 7803c (1953). — [6] Kerr, R. W.: Chemistry and Industry of Starch, Academic Press, New York 1950, S. 678. — [7] Kerr, R. W., u. O. R. Trubell: Paper Trade J. **117**, Nr. 15, 25 (1943). — [8] Knjaginičev, M. I., u. T. M. Ščinnikova: Kolloid-J. (russ.) **18**, 38 (1956). — [9] Kortüm, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektometrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1955, [a] S. 52; [b] S. 227; [c] S. 229. [d] S. 226. — [10] Lange, B.: Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1952, S. 27. — [11] Lampitt, L. H., C. H. F. Fuller u. N. Goldenberg: J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. **60**, 99 (1941). — [12] Larson, B. L., K. A. Gilles u. R. Jenness: Analyt. Chemistry **25**, 802 (1953). — [13] McCready, R. M., u. W. Z. Hassid: J. Amer. chem. Soc. **65**, 1154 (1943). — [14] Meyer, K. H.: Angew. Chem. **63**, 153 (1951). — [15] Meyer, K. H.: Naturwissenschaften **28**, 397 (1940); vgl. auch Übersichtsarb. in Advances Colloid Sci. **1**, 143 (1942) u. in Experientia (Basel) **8**, 405 (1952). — [16] Mukherjee, S., u. S. Bhattacharyya: J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. **8**, 4 (1945). — [17] Nielsen, J. P.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 176 (1943). — [18] Schoch, T. J.: Cereal Chem. **18**, 121 (1941); J. Amer. chem. Soc. **64**, 2957 (1942); vgl. auch Übersichtsarb. in Advances Carbohydrate Chem. **1**, 247 (1945) u. Radley, J. A.: Starch and its Derivatives, Chapman and Hall Ltd., London 1953, Bd. I, S. 123 ff. — [19] Simerl, L. E., u. B. L. Browning: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 125 (1939); vgl. diese Z. **125**, 148 (1943). — [20] Ulmann, M.: [a] Kolloid-Z. **123**, 105 (1951); [b] Makromolekulare Chem. **9**, 76 (1953); [c] Ulmann, M., u. B. Wendt: Makromolekulare Chem. **12**, 155 (1954).

Prof. Dr. M. Ulmann, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 88

Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Telefunken GmbH, Ulm (Donau)

Bestimmung von Barium und Strontium in Verdampfungsprodukten von Oxydkathoden durch Papierchromatographie

Von
W. Düsing und H. Kunze

Mit 11 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. März 1958)

Einleitung

Barium und Strontium sind die Hauptbestandteile der Abdampfprodukte von Oxydkathoden. Für die Untersuchung der Verdampfungsvorgänge an der Oxydkathode ist deshalb die analytische Bestimmung von Barium und Strontium in verschiedenen Mengenbereichen erforderlich, da je nach Grundmaterial, Aktivatorgehalt, Vorbehandlung und Brennbedingungen der Kathoden die Menge und Zusammensetzung der Abdampfprodukte unterschiedlich sind.

Vor der quantitativen Bestimmung müssen die Erdalkalien im allgemeinen voneinander getrennt werden. Stehen nur Mikrogrammengen an Substanz für die Analyse zur Verfügung, so ist für die Trennung des Gemisches die Papierchromatographie eine geeignete Methode. Gleichzeitig mit der vollständigen und verlustlosen Trennung der Erdalkalien lassen sich so in einem Arbeitsgang auch in den Abdampfprodukten in geringer Menge vorkommende andere Ionen (z. B. Nickel, Eisen usw.) abtrennen. Andere Methoden zur Trennung und Bestimmung der Erdalkalien im Mikromaßstab erfordern meist einen beträchtlichen Aufwand an Arbeitszeit und Geräten. Die Papierchromatographie ermöglicht mit verhältnismäßig einfachen Mitteln noch die quantitative Untersuchung kleinster Kolbenbeschläge infolge ihrer besonderen Vorteile: keine Substanzverluste im Analysengang, kein Einschleppen von Fremdionen in die Analyse, leichte Kontrolle der Trennung auf Vollständigkeit.

Nach der papierchromatographischen Trennung kann die quantitative Bestimmung der Erdalkalien entweder

a) direkt am Papier

oder b) nach Elution der getrennten Ionenbereiche in der Elutionslösung vorgenommen werden.

Die Elution ist vorzuziehen, wenn von einem Ion mehr als 50 μg vorhanden sind. Zur Elution von Barium und Strontium eignet sich am

besten verdünnte Essigsäure. Die Lage der Flecke wird an einem Kontrollstreifen festgestellt. Die Bestimmung im Eluat erfolgt nach den üblichen Methoden, vorteilhaft durch Mikrotitration mit Komplexon. Zur spektralphotometrischen Bestimmung läßt sich die Messung der Färbung des entsprechenden Phthaleinkomplexonkomplexes verwenden[2].

Die Bestimmung am Papier direkt wird in der Regel durch Ausmessung der Fleckengröße oder durch Photometrierung der Farbflecken vorgenommen.

Zur erfolgreichen Auswertung nach der Fleckengröße ist Voraussetzung, daß die Entwicklung der Chromatogramme unter sehr genau eingehaltenen Standardbedingungen vor sich geht. Schon geringe Schwankungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels, der Laufzeit, der Temperatur usw. verändern die Größe und Form der Flecke; hinzu kommt die Beeinflussung durch Papierinhomogenitäten und Salze. Außerdem ist der Bereich der Proportionalität von Fleckengröße und Substanzmenge meist nur klein, da oberhalb einer gewissen Konzentration nicht mehr nur die Fleckengröße, sondern auch die Substanzdichte im Fleck zunimmt. Bei Anwendung der verbesserten Auswertungsformel von Miyaki u. Mitarb.[9]: log (Fleckenlänge am Chromatogramm — Länge des Startflecks) = log (Substanzmenge) $\times K_1 + K_2$, in der K_1 und K_2 Konstanten der Substanz und des Lösungsmittels sind und welche die Fleckenvergrößerung vom Startfleck zum Chromatogrammfleck berücksichtigt, ergibt die Ausmessung von Flecken, enthaltend 3—10 μg Barium bzw. Strontium angefärbt durch Natriumrhodizonat, gut brauchbare Ergebnisse.

Sicherer und genauer ist jedoch die photometrische Auswertung der Farbflecken. Hier entspricht eine bestimmte Menge Substanz einer bestimmten Gesamtextinktion, in ziemlich weiten Grenzen unabhängig von der Verteilung des zu bestimmenden Stoffes innerhalb des Fleckens[5,6,14,15]. Der Umfang des auswertbaren Bereiches ist wesentlich größer und auch die untere Grenze der Erfaßbarkeit einer Farbreaktion liegt tiefer wegen der größeren Empfindlichkeit der photometrischen Messung. Wir versuchten deshalb die quantitative Bestimmung im Bereich von 0—25 μg Barium bzw. Strontium durch direkte Photometrierung der Farbflecken durchzuführen.

Versuche

a) Wahl des Lösungsmittels

Für die papierchromatographische Trennung der Erdalkalien sind in der Literatur eine ganze Reihe verschiedener Lösungsmittelgemische beschrieben. Wir probierten das Gemisch Pyridin/Wasser/KSCN (79:20:1)[1] und das Gemisch 2 n Essigsäure-Äthylalkohol (20:80), welches von H. Erlenmeyer u. Mitarb.[3] verwendet wurde. Am besten eignete sich für unsere Zwecke, nämlich für die Trennung von Barium, Strontium und Calcium voneinander und von anderen Kationen des Verdampfungs-

beschlages, das von G. Sommer[12] in der Arbeit: „Studien zur anorganischen Papierchromatographie" sehr ausführlich behandelte Lösungsmittelgemisch Salzsäure-Methanol-Wasser. Wir verwendeten die Mischungen Methanol-Salzsäure-Wasser (80:10:10) bzw. Methanol-Salzsäure-Wasser (80:5:15). Das erste Gemisch trennt gut Barium (R_f 0,12), Strontium (R_f 0,30), Calcium (R_f 0,49), Kupfer (R_f 0,66), Nickel (R_f 0,69); das letzte Gemisch ist vorteilhafter, wenn nur Ba, Sr, Ca, Mg zu trennen sind und günstiger wegen des geringeren Säuregehaltes. Da für die nachfolgende Anfärbung der Erdalkalien das Papier wieder möglichst säurefrei sein muß, wurde meist das säureärmere Gemisch vorgezogen. Das Lösungsmittelgemisch selbst ist längere Zeit verwendbar (Aufbewahrung in Polyäthylenflaschen), der Trog im Entwicklungsgefäß jedoch muß täglich frisch mit Lösungsmittel beschickt werden, da infolge Verdunstung des Methanols eine Anreicherung an Säure stattfindet.

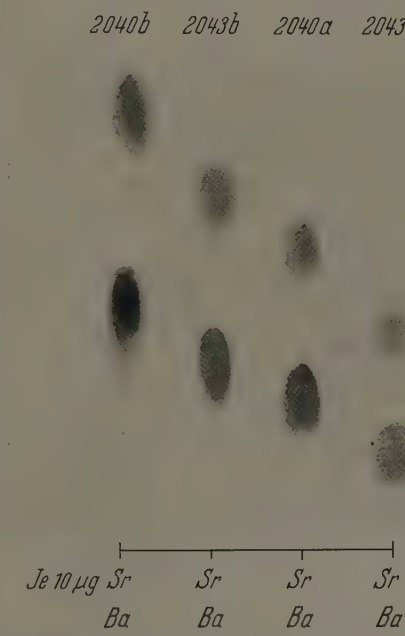

Abb. 1. Wanderungsgeschwindigkeit von Barium und Strontium in Methanol/Salzsäure/Wasser (80:5:15) auf verschiedenen Papiersorten von Schl. & Sch. Laufzeit 3 Std

In der Hauptsache verwendeten wir das Papier 2043 b von Schl. & Sch. Entwickelt wurde 3—3½ Std; nach dieser Zeit war meist eine genügende Auftrennung ereicht (Abb. 1).

b) Verschiedene Methoden zur Anfärbung der Chromatogramme

Das Sichtbarmachen der Erdalkalien auf dem Papier erfolgt meist durch Besprühen mit Violursäure, Natriumrhodizonat oder mit Oxychinolin. Größere Mengen Barium lassen sich auch durch Besprühen mit Chromat erkennen. Die Violursäurefärbung wurde von H. Seiler, E. Sorkin u. H. Erlenmeyer[11] zur quantitativen Bestimmung der

Erdalkalimetalle durch Auswertung der Fleckengröße verwendet. Für die Anfärbung der Erdalkalien mit Violursäure sind allerdings Mengen von mindestens $5 \cdot 10^{-7}$ Grammatomen (68 μg Ba, 44 μg Sr) notwendig.

Um möglichst noch geringere Mengen von Barium und Strontium bestimmen zu können, versuchten wir die wesentlich empfindlichere Reaktion mit Natriumrhodizonat (Erfassungsgrenze 0,5 μg Ba oder Sr[4]) für eine quantitative Bestimmung dieser Elemente zu verwenden. Wenn auch der Nachweis mit Oxychinolin (Fluorescenz der Oxychinolate im UV-Licht, Erfassungsgrenze 0,2 μg Ba bzw. Sr[13]) noch empfindlicher wäre, so stehen einer quantitativen Auswertung (über die Messung von Fluorescenzflecken am Papier vgl.[8]) doch ziemliche Schwierigkeiten entgegen, da bei der praktischen Durchführung an die Sauberkeit des Arbeitens extreme Anforderungen gestellt werden müssen.

Für die Auswertbarkeit einer Farbreaktion zur quantitativen Bestimmung sind eine Reihe von Bedingungen Voraussetzung. Es muß zunächst die Farbreaktion auf dem Papier möglichst vollständig verlaufen, das heißt, es muß auch der Außenbezirk des Fleckens, in dem die Konzentration an Substanz am niedrigsten ist, angefärbt werden. Die Anwendung unvollständig verlaufender Farbreaktionen ist für die quantitative Auswertung ungünstig und belastet die Methode mit einem zusätzlichen Fehler, dessen Umfang besonders bei unregelmäßig ausgebildeten Chromatogrammflecken ungewiß ist. Der gebildete Farbstoff muß ferner einigermaßen beständig sein, da ja meist zwischen dem Zeitpunkt der Anfärbung und der photometrischen Auswertung eine gewisse Zeitspanne liegt. Für die photometrische Auswertung muß sich die Lichtabsorption des Farbfleckens von der des umgebenden Papiers möglichst kräftig unterscheiden. Die Eigenabsorption des Papiers muß möglichst niedrig sein, auch das Sprühreagens selber darf keine wesentliche Blindabsorption erzeugen.

c) Die Anfärbung der Chromatogramme mit Natriumrhodizonat und ihre photometrische Auswertung

Barium und Strontium bilden beim Ansprühen mit wäßriger Natriumrhodizonatlösung auf neutralem Papier braunrote bzw. orangerote Rhodizonate, während das Papier die gelbe Farbe des Natriumrhodizonats annimmt. Besprüht man anschließend mit konz. Ammoniumchloridlösung oder verdünnter Säure, so wird das Papier wieder weiß, der braunrote Bariumrhodizonatfleck verfärbt sich in ein leuchtendes Purpur und wird gleichzeitig etwas kleiner, der Strontiumfleck verschwindet überhaupt.

Die gelbe Natriumrhodizonatfärbung absorbiert, wie Messungen mit dem Spektralphotometer von Zeiss ergaben, zwischen 400 und 540 mμ mit einem steilen Maximum bei 475 mμ; die neutrale braunrote Barium-

rhodizonatfärbung hat ein flaches Absorptionsmaximum zwischen 480 und 520 mμ; der saure purpurrote Bariumrhodizonatfleck ein Maximum bei 525 mμ; Strontiumrhodizonat absorbiert maximal bei 510 mμ.

Für die photometrische Auswertung ist es notwendig, die Anfärbung der Chromatogramme in so schwach saurem Medium durchzuführen, daß die gelbe Natriumrhodizonatfarbe gerade verschwindet, die Bildung von Barium- und Strontiumrhodizonat jedoch noch praktisch vollständig ist. Auf Grund von Versuchen mit eingestellten Lösungen schätzen wir, daß dies bei p_H 5 am Papier der Fall ist, obschon direkte p_H-Messungen am Papier nicht durchgeführt worden sind. Die Empfindlichkeit des Nachweises wird zwar durch die Einstellung eines schwachen Säuregrades etwas geringer, es können jedoch immer noch je 1 μg Barium bzw. Strontium am Chromatogramm nachgewiesen werden. Nach dem Anfärben läßt man die Chromatogramme an der Luft, vor Sonne geschützt, trocknen. Die höchste Farbintensität erreichen die Rhodizonatflecken 24 Std nach der Anfärbung, 48 Std nach der Anfärbung beginnen sie allmählich etwas zu verblassen.

Zur Photometrierung der Farbflecken bedienten wir uns der auch bei der Auswertung von Aminosäuren-[7] und Zuckerchromatogrammen[14] meist benutzten Methode der Ausmessung der Gaußschen Farbstoffverteilungskurven. Die Chromatogrammstreifen mit den Flecken wurden zwischen dünne Glasplatten gelegt und bei 510 mμ photometriert. Eine Transparenzbehandlung war nicht nötig. Die gegen einen gleichbehandelten Papierblindstreifen gemessenen Extinktionen wurden im Maßstab $E = 1{,}0 \sim 10$ cm auf Millimeterpapier gegen die Papierverschiebung aufgetragen und die Flächenwerte der erhaltenen Extinktionskurven ermittelt. Die gefundenen Extinktionsflächenwerte (EFW in Quadratzentimeter) sind in den folgenden Diagrammen für die jeweiligen Chromatogramme zusammengestellt. Die Farbstoffverteilung in den Flecken muß so bemessen sein, daß Extinktionen über $E = 1{,}0$ möglichst nicht auftreten; größere Substanzmengen werden deshalb zweckmäßig nicht als Punkt, sondern als Strich chromatographiert.

d) Herstellung von Eichkurven

Für die Anlage der Eichkurven wurden Chromatogramme mit steigenden Mengen Barium und Strontium angesetzt. Die Eichlösungen enthielten 0—20 μg Barium und Strontium je 5 μl Lösung. Auf den Startpunkt des Chromatogrammes wurden je 5 μl Lösung in der üblichen Weise aufgetragen. Nach Eintrocknen des Starttüpfels wurde anschließend chromatographiert.

Das mit dem Lösungsmittel Methanol-Salzsäure-Wasser entwickelte Chromatogramm reagiert stark sauer. Vor einer Anfärbung mit Natriumrhodizonat muß jedoch die Säure praktisch vollständig vom Papier vertrieben sein, da bei saurer Reaktion die Farbflecke nicht herauskommen. Das Trocknen der entwickelten

Chromatogramme geschieht deshalb in einem Trockenschrank mit starker Ventilation bei 40° C. Temperaturen über 50° C anzuwenden ist nicht angängig, da dann das Papier von der Säure leicht angegriffen und damit brüchig wird.

Zur Erzielung einer quantitativen Farbreaktion am Papier wäre das Anfärben im Tauchverfahren am günstigsten, sofern der gebildete Farbniederschlag nicht wieder in der Tauchflüssigkeit in Lösung geht. Das 1. Eichchromatogramm (Abb. 2) zeigt, daß für Barium diese Forderung erfüllt ist. Das Strontiumrhodizonat jedoch löst sich beim Tauchen zum Teil vom Papier ab; der Fleck von 2 μg Strontium wird unsichtbar, erst die photometrische Auswertung läßt ihn noch schwach erkennen.

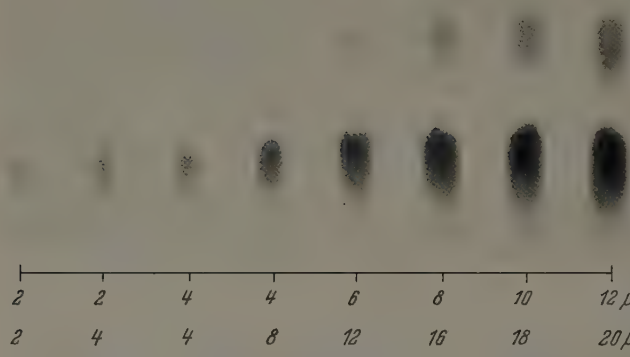

Abb. 2. Durch Sprühen und Tauchen mit Natriumrhodizonatlösung angefärbtes Chromatogramm (1. Eichchromatogramm)

Das Chromatogramm wurde 3 Std aufsteigend entwickelt, über Nacht im ventilierten Trockenschrank getrocknet, dann in waagerechter Lage mit 0,15% iger Natriumrhodizonatlösung angesprüht und nach 5 min in eine Lösung von 0,02% Natriumrhodizonat und 0,15% Natriumacetat getaucht. Nach dem Abtropfen der überschüssigen Reagenslösung wurde der Rand mit Filterpapier abgetupft, das Chromatogramm zwischen Glasschienen gespannt und an der Luft getrocknet. Dabei verschwand die anfängliche Gelbfärbung des Papiergrundes und nur die Flecken blieben gefärbt.

Da die Reagenslösung nur einige Stunden haltbar ist und deshalb zum Gebrauch stets frisch angesetzt werden muß, wurde zur Ersparnis an Reagens nicht direkt in 0,15% ige Natriumrhodizonatlösung getaucht. Die Farbflecken wurden zunächst durch Ansprühen hervorgerufen und nur zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Chromatogramm in eine verdünnte Reagenslösung getaucht. Der Natriumacetatzusatz sollte letzte Säurespuren puffern und damit definierte p_H-Werte am Papier schaffen. Durch das vorherige Ansprühen des Chromatogramms wird verhindert, daß beim Tauchen schon vor der Bildung des Farbniederschlages ein Teil der Substanz aus dem Papier herausgelöst wird. Sind die Farbprodukte zuerst einmal am Papier hervorgerufen, ist die Gefahr für ein Ablösen beim Tauchen nicht mehr groß.

Die photometrische Auswertung des 1. Eichchromatogramms (Abb. 3) zeigt für Barium gute Proportionalität zwischen Konzentration und Fläche der Farbstoffverteilungskurven in einem Bereich von 0—20 μg. Die Kurve geht in ihrer Verlängerung durch den Nullpunkt. Das bedeutet, daß die Anfärbung quantitativ ist und auch beim Tauchen kein Bariumrhodizonat in Lösung geht. Für die Strontiumflecken beginnt die Kurve erst bei 2 μg, verläuft aber dann auch geradlinig weiter. Hieraus ersieht man, daß beim Tauchen ein Teil des Strontiumrhodizonats in Lösung geht. Dies konnte man auch schon beim Tauchen des Chromatogramms beobachten; die Strontiumflecke wurden zusehends kleiner. *Das Tauchverfahren ist demnach nur für die Anfärbung von Barium, nicht aber für Strontium geeignet.*

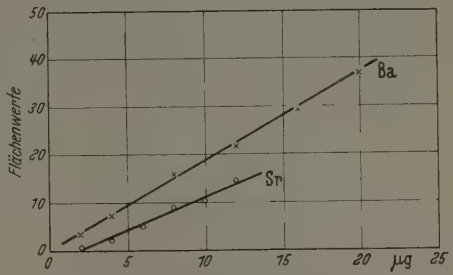

Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktionsflächenwerte von der Ba und Sr-Konzentration bei Anwendung des Tauchverfahrens (Na-rhodizonat). (Auswertung des 1. Eichchromatogramms)

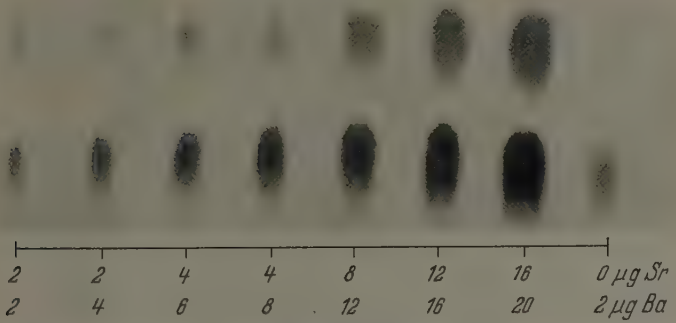

Abb. 4. Durch Ansprühen mit 0,15%iger Natriumrhodizonatlösung angefärbtes Chromatogramm (2. Eichchromatogramm)

Es wurde versucht festzustellen, inwieweit man durch Ansprühen allein eine quantitative Farbentwicklung auf dem Papier erreichen konnte. Zum gleichmäßigen Ansprühen des 2. Eichchromatogramms (Abb. 4) wurde wie folgt verfahren: Mittels Druckluft und Zerstäubers wurde die Lösung sehr fein zerstäubt. Der Sprüher wurde in etwa 30 cm Abstand vom Papier gleichmäßig hin und her bewegt. War das Papier

von einer Seite gleichmäßig angesprüht, wurde in gleicher Weise die Rückseite besprüht. Mehrmals wurden die Papierseiten gewechselt, bis das gesamte Papier gut durchfeuchtet, jedoch nicht tropfnaß war. Anschließend ließ man an der Luft trocknen. Am Chromatogramm waren dann die Flecken von 2 μg Sr gut zu sehen.

Die photometrische Auswertung (Abb. 5) zeigt, daß hier für Strontium eine wesentlich steilere Eichkurve erhalten wird, die jetzt auch durch den Nullpunkt verlängert werden kann, während die Kurve für Barium

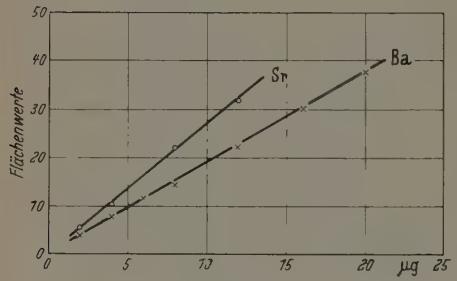

Abb. 5

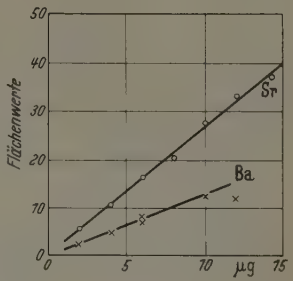

Abb. 6

Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktionsflächenwerte von der Ba- und Sr-Konzentration bei Anwendung des Sprühverfahrens (Na-rhodizonat). (Auswertung des 2. Eichchromatogramms)

Abb. 6. Abhängigkeit der Extinktionsflächenwerte von der Ba- und Sr-Konzentration bei Anwendung des Sprühverfahrens (Na-rhodizonat) und Neutralisation mit Ammoniak. (Auswertung eines 3. Eichchromatogramms)

gut mit der aus dem 1. Chromatogramm (Abb. 2) abgeleiteten Ba-Kurve (Abb. 3) übereinstimmt. Dies ist ein Zeichen dafür, daß durch Besprühen des Chromatogramms in der beschriebenen Arbeitsweise gut durchgefärbte Farbflecken erhalten werden.

Um die für das vollständige Vertreiben der Salzsäure notwendige Trocknungszeit des Chromatogramms auf 6 Std zu verkürzen, wurde versucht, den dann noch verbleibenden Rest an Säure durch Räuchern über Ammoniak oder Zusatz von Puffer zur Reagenslösung unschädlich zu machen. Dazu wurde ein 3. Eichchromatogramm (nicht abgebildet) nach 6 Std Trocknungszeit mit 0,15%iger Natriumrhodizonatlösung angesprüht. Dabei zeigte sich, daß das Papier noch zu sauer war. Die Strontiumflecken erschienen überhaupt nicht, die Bariumflecken nur in den höheren Konzentrationen. Nun wurde zur Neutralisierung der Salzsäure kurz über Ammoniak geräuchert, bis die Strontiumflecke vollständig heraustraten und das Papier leicht gelb war. Dann wurde das Chromatogramm wie üblich an der Luft trocknen gelassen. Dabei verschwand die gelbe Farbe des Papieruntergrundes wieder und die Strontiumflecken blieben gut erhalten. Die Bariumflecken jedoch verfärbten sich nach kurzer Zeit grauviolett. *Während also die Ammoniakbehandlung auf das*

Strontiumrhodizonat nicht einwirkt, wird das Bariumrhodizonat von überschüssigem Ammoniak zersetzt[13].

Die photometrische Auswertung (Abb. 6) zeigt bei Strontium eine gute Übereinstimmung mit der Kurve des 2. Eichchromatogramms (Abb. 5). Bei den Bariumflecken wurden hier infolge der eingetretenen Zersetzung wesentlich niedrigere Extinktionen gemessen.

Ein weiteres Chromatogramm wurde nach 6 Std Trocknungszeit mit einer Lösung von 0,15% Natriumrhodizonat angesprüht, welcher 0,25% Natriumacetat als Puffer zugesetzt war. Das Chromatogramm ist aber

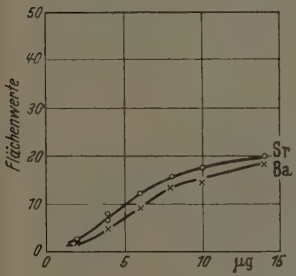

Abb. 7

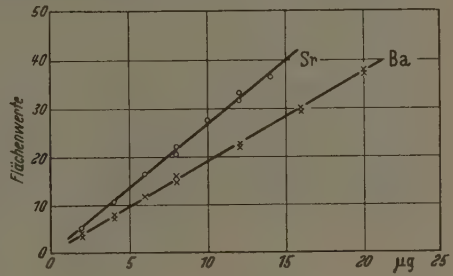

Abb. 8

Abb. 7. Abhängigkeit der Extinktionsflächenwerte von der Ba- und Sr-Konzentration bei Anwendung des Sprühverfahrens (Na-rhodizonat und Pufferlösung)

Abb. 8. Extinktionsflächenwerte in Abhängigkeit von der Ba- und Sr-Konzentration. Endgültige Eichkurven (Na-rhodizonat)

zur photometrischen Auswertung nicht geeignet (Abb. 7). Größere Mengen Alkalisalz am Papier verhindern die quantitative Bildung der Rhodizonate. Das Bemühen, die nach kürzerer Trocknungszeit noch verbleibende Säure am Papier durch Pufferung unschädlich zu machen, führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Durch das aufgesprühte Salz wird auch die Haftfestigkeit des Rhodizonatniederschlages am Papier verringert. Sprüht man das getrocknete Chromatogramm zuerst zur Abschwächung der Acidität mit Pufferlösung und hernach nach neuerlichem Trocknen mit Natriumrhodizonat an, so kommt es oft vor, daß der Rhodizonatniederschlag nicht mehr fest genug am Papier haftet, die Flecken werden verwaschen und die Anfärbung ist unbefriedigend. Es wurde auch versucht, vor dem Anfärben die Säure am Papier durch Räuchern über Ammoniak zu neutralisieren. Jedoch muß dann der Überschuß an Ammoniak wieder vertrieben werden.

Definierte Verhältnisse am Papier für eine gleichmäßige Anfärbung mit Natriumrhodizonat erreicht man daher am besten durch ausreichendes Trocknen des Chromatogramms, bis es nicht mehr nach Säure riecht. Beim Ansprühen mit Natriumrhodizonatlösung wird dann der

Papieruntergrund gelb. Beim Trocknen an der Luft verschwindet die gelbe Farbe allmählich. Wird die Natriumrhodizonatlösung beim Aufsprühen auf das Papier bereits entfärbt, so ist das Chromatogramm noch zu sauer.

Abb. 8 zeigt, daß beim Einhalten der entsprechenden Anfärbebedingungen gut reproduzierbare Werte erhalten werden. Die Bariumkurve enthält die Extinktionsflächenwerte des 1. und 2. Eichchromatogramms (Abb. 3 u. 5, S. 351, 352), die Strontiumkurve die Extinktionsflächenwerte des 2. u. 3. Eichchromatogramms (Abb. 5 u. 6, S. 352).

Die photometrische Auswertung der Rhodizonatflecken am Papier ist somit für die quantitative Bestimmung von Barium und Strontium gut brauchbar.

e) Die Anfärbung des Bariums im Chromatogramm mit Chromat (und Diphenylcarbazid)

Barium kann am Chromatogramm auch als Chromat angefärbt und ausgewertet werden. Es muß allerdings die überschüssige Chromatlösung durch Auswaschen vom Papier entfernt werden. Das Strontiumchromat geht dabei wieder in Lösung; Bariumchromat wird unter den angegebenen Bedingungen noch nicht ausgewaschen.

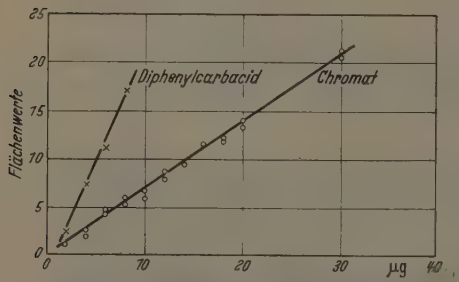

Abb. 9. Extinktionsflächenwerte in Abhängigkeit von der Ba-Konzentration. (Chromatfärbung ohne bzw. mit Diphenylcarbazid)

Zwei Eichchromatogramme wurden in eine Lösung von 5% Kaliumchromat und 2% Natriumacetat 1 min lang eingetaucht, dann in 0,5% iger Natriumacetatlösung gebadet, bis alles überschüssige Chromat ausgewaschen war. Anschließend ließ man an der Luft trocknen. Die blaßgelben Flecken von Bariumchromat waren beim Betrachten mit dem Auge nur schwach zu erkennen; die photometrische Auswertung bei 380 mμ liefert aber gute Werte. Abb. 9 zeigt die gefundenen Extinktionsflächenwerte.

Die Chromatflecke lassen sich durch Besprühen mit Diphenylcarbazidlösung in ein kräftiges Rotviolett umfärben. (Das Chromatogramm wurde mit einer frisch bereiteten Lösung nachstehender Zusammensetzung angesprüht: Man löste 125 mg Diphenylcarbazid in 25 ml Aceton und fügte 25 ml 0,4 n Schwefelsäure hinzu; vgl.[10]).

Die Diphenylcarbazidfärbung ergab, 3 Std nach der Anfärbung gemessen, die in Abb. 9 eingezeichneten Werte. Das Chromatogramm war vor Licht geschützt getrocknet und aufbewahrt worden; gemessen wurde bei 550 mμ.

Analyse von Verdampfungsbeschlägen

Der in elektrischen Entladungsröhren, die mit Oxydkathoden ausgerüstet sind, nach längerer Brenndauer auftretende Kolbenbeschlag wird mit einer Mischung von 2 Teilen 4 n Salzsäure + 1 Teil Methanol (bessere Benetzung) vom Kolben abgelöst. Die Lösung muß zur Trockne eingedampft und dann mit einigen Mikrolitern verdünnter Säure wieder aufgenommen werden, da es ungünstig ist, eine zu stark saure Lösung auf das Papier aufzutragen. Zum Eindampfen eignen sich Schälchen mit Spitzvertiefung, die es gestatten, die Lösung in einem kleinen Volumen zu sammeln.

Die Lösung wird dann mittels Capillarpipette auf das Papier übertragen. Die Größe des Startflecks wird dabei nach den zu erwartenden Mengen an Barium und Strontium bemessen. Für Mengen unter 5 μg Barium bzw. Strontium darf der Durchmesser des Startflecks nicht größer als 6 mm werden. Gegebenenfalls wird die Lösung in kleinen Anteilen aufgetragen und zwischendurch mit dem Föhn (nur mäßig warm) getrocknet. Für 10 μg Barium bzw. Strontium wird der Durchmesser des Startflecks $\sim$ 10 mm gewählt, über 20 μg werden zweckmäßig als Strich von 20 mm Länge, über 30 μg als Strich von 30 mm Länge usw. aufgetragen und chromatographiert.

Ist eine große Menge anderer Ionen abzutrennen, so muß man als Strich auftragen und nach der chromatographischen Verteilung die Barium- und Strontiumzone eluieren. Das Eluat wird dann zur Herstellung eines neuen Chromatogramms benutzt.

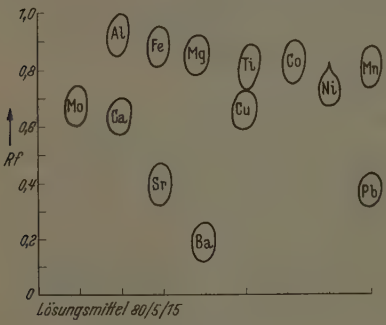

Abb. 10

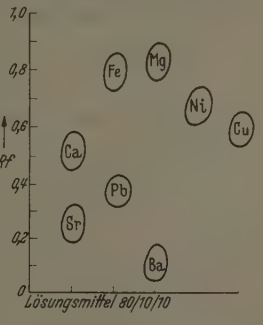

Abb. 11

Abb. 10. Trennung verschiedener Metallionen bei der Untersuchung der Beschläge von Metallteilen der Röhre

Abb. 11. Trennung verschiedener Metallionen bei der Untersuchung der Beschläge von Metallteilen der Röhre

Werden Beschläge von den Metallteilen der Röhre abgelöst, so gelangen noch zusätzliche Ionen in die Probelösung. Die meisten Metallionen werden jedoch durch das Lösungsmittel Methanol/Salzsäure/Wasser gut von Barium und Strontium abgetrennt, wie die Abb. 10 u. 11 zeigen. Wenn Blei zugegen ist (z. B. aus Bleiglaskolben), muß ein anderes Lösungsmittel zur Verteilung benutzt werden. Da Blei selbst mit Rhodizonat eine empfindliche Farbreaktion gibt, würde die Anfärbung von Strontium gestört werden, weil beide Metalle nahe beieinander liegende R_f-Werte besitzen.

Folgende Metalle werden beim Ansprühen des Chromatogramms mit Natriumrhodizonatlösung ebenfalls angefärbt:

Calcium (orange)
Blei (violett)
Kupfer (rotbraun oder braunschwarz)
Eisen (grauschwarz)
Nickel (rotbraun, geht schnell wieder in Grün über).

Zusammenfassung

Es wird ein papierchromatographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des von Oxydkathoden abdampfenden Bariums und Strontiums angegeben. Unter den bekannten Lösungsmittelgemischen eignet sich Salzsäure-Methanol-Wasser am besten für die papierchromatographische Trennung der Abdampfprodukte. Die günstigsten Bedingungen zur Anfärbung des Chromatogramms mit Natriumrhodizonat werden angegeben. Die Chromatogramme werden bei 510 mμ, d. h. im Absorptionsmaximum des Strontiumrhodizonats bzw. in der Nähe des Absorptionsmaximums des Bariumrhodizonats photometriert. Die Auswertung ergibt eine gute Proportionalität zwischen den Barium- bzw. Strontiumkonzentrationen und den Extinktionsflächenwerten.

Literatur

[1] Cramer, F.: Papierchromatographie, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954. — [2] Düsing, W., u. H. Kunze: unveröffentlichte Arbeiten. — [3] Erlenmeyer H., H. v. Hahn und E. Sorkin: Helv. chim. Acta **34**, 1419 (1951); vgl. diese Z. **137**, 123 (1952/53). — [4] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1935. — [5] Grassmann, W., u. K. Hannig: Klin. Wschr. **32**, 838 (1954). — [6] Grassmann, W. u. K. Hannig: Naturwissenschaften **37**, 496 (1950). — [7] Hiller, E., F. Zinnert und G. Frese: Biochem. Z. **323**, 245 (1952); vgl. diese Z. **140**, 205 (1953). — [8] Kühn, A.: Naturwissenschaften **42**, 529 (1955); vgl. diese Z. **150**, 211 (1956). — [9] Miyaki, K., K. Satake und M. Hayashi: J. pharmac. Soc. Japan **71**, 249 (1951); vgl. diese Z. **136**, 140 (1952). — [10] Oelschläger, W.: Diese Z. **145**, 81 (1955). — [11] Seiler, H., E. Sorkin und H. Erlenmeyer: Helv. chim Acta **35**, 120 (1952); vgl. diese Z. **137**, 124 (1952/53). — [12] Sommer, G.: Diese Z. **147**, 241 (1955). — [13] Sommer, G.: Diese Z. **151**, 336 (1956). — [14] Wallenfels, K., E. Bernt und G. Limberg: Angew. Chem. **65**, 581 (1953); vgl. diese Z. **143**, 451 (1954). — [15] Wohnlich, H.: Diese Z. **150**, 2 (1956).

Dr. W. Düsing, Ulm/Donau, Söflingerstr. 100

Chemistry Department, Panjab University, Hoshiarpur (India)

Iodine Monochloride as Volumetric Reagent

I. Determinations by Mercuric Chloride Method

By

BALWANT SINGH, GURU PRASAD KASHYAP and S. S. SAHOTA

(Eingegangen am 24. März 1958)

Iodine monochloride is an oxidizing agent. Its reduction product may be either iodine or iodide ion, depending on the strength of a reducing agent.

$$ICl + e^- = {}^1/_2 I_2 + Cl^-$$
$$ICl + 2e^- = I^- + Cl^-.$$

GENGRINOVICH [2] employed iodine monochloride solution in hydrochloric acid for the volumetric determination of arsenious oxide, antipyrine, phenol, resorcinol, 2-naphthol and 8-hydroxyquinoline in presence of sodium bicarbonate using starch as indicator.

ČÍHALÍK et al.[1] determined numerous inorganic and organic compounds by potentiometric and visual titrations with iodine monochloride in neutral, slightly acidic or buffered solutions. Starch was used as indicator in all visual titrations.

In the present study arsenious oxide, tartar-emetic, ascorbic acid, hydrazine sulphate, phenyl hydrazine hydrochloride, aminoguanidine hydrochloride, 4-phenyl semicarbazone hydrochloride, thiosemicarbazide and semicarbazide hydrochloride were determined by using iodine monochloride as volumetric reagent in acid medium in presence of excess of mercuric chloride. Mercuric ions bind the iodide[3] which is formed during the reaction and thus give a sharp end point in the visual titrations. These substances react with iodine monochloride according to the following equations:

$$As^{3+} + ICl = As^{5+} + I^- + Cl^-$$
$$Sb^{3+} + ICl = Sb^{5+} + I^- + Cl^-$$
$$C_6H_8O_6 + ICl = C_6H_6O_6 + I^- + Cl^- + 2\,H^+$$
$$NH_2 \cdot NH_2 + 2\,ICl = N_2 + 2\,I^- + 2\,Cl^- + 4\,H^+$$
$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2\,ICl = N_2 + C_6H_5I + I^- + 2\,Cl^- + 3\,H^+$$
$$HN : C(NH \cdot NH_2)NH_2 + 2\,ICl + H_2O = CO(NH_2)_2 + N_2 + 2\,I^- + 2\,Cl^- + 4\,H^+$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + 2\,ICl + H_2O = C_6H_5NH_2 + N_2 + CO_2 + 2\,I^- + 2\,Cl^- + 4\,H^+$$
$$NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2 + 5\,ICl + 4\,H_2O = SO_2 + CO_2 + N_2 + NH_4^+ + 5\,I^- + 5\,Cl^- + 9\,H^+$$
$$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + 2\,ICl + H_2O = CO_2 + N_2 + NH_4^+ + 2\,I^- + 2\,Cl^- + 3\,H^+$$

Table 1. *Titrations of Different Substances using Iodine Monochloride Solution*

Taken	Saturated $HgCl_2$ solution added	0.10 N ICl solution used	Found
g	ml	ml	g
As_2O_3	Arsenious Oxide		As_2O_3
0.0495	10	5.00	0.0495
0.0791	12	7.98	0.0789
0.0989	20	10.00	0.0989
0.1187	20	12.00	0.1187
0.1583	25	16.00	0.1583
$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5\ H_2O$	Tartar-Emetic		$K(SbO)\ C_4H_4O_6 \cdot 0.5\ H_2O$
0.0835	5	5.00	0.0835
0.1252	8	7.50	0.1252
0.1670	10	10.00	0.1670
0.2004	13	12.50	0.2004
0.2505	15	14.98	0.2501
$C_6H_8O_6$	Ascorbic Acid		$C_6H_8O_6$
0.0596	5	3.38	0.0595
0.1324	10	7.50	0.1321
0.1756	15	9.95	0.1753
0.1978	20	11.22	0.1977
0.2050	20	11.65	0.2052
$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$	Hydrazine Sulphate		$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$
0.0325	8	5.00	0.0325
0.0651	15	10.00	0.0651
0.0781	20	11.98	0.0780
0.0976	20	15.00	0.0976
0.1301	25	20.00	0.1301
$C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot HCl$	Phenylhydrazine Hydrochloride		$C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot HCl$
0.0362	10	5.00	0.0362
0.0578	15	8.00	0.0578
0.0723	20	10.00	0.0723
0.0868	20	12.00	0.0868
0.1446	30	19.98	0.1445
$HN \cdot C(NH \cdot NH_2)NH_2 \cdot HCl$	Aminoguanidine Hydrochloride		$HN \cdot C(NH \cdot NH_2)NH_2 \cdot HCl$
0.0200	5	3.60	0.0199
0.0263	10	4.70	0.0260
0.0340	10	6.15	0.0340
0.0405	12	7.35	0.0406
0.0521	15	9.40	0.0520

Table 1 *(continued)*

Taken	Saturated $HgCl_2$ solution added	0.10 N ICl solution used	Found
g	ml	ml	g
$C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$	4-Phenyl Semicarbazone Hydrochloride		$C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$
0.0268	5	2.85	0.0267
0.0384	8	4.10	0.0385
0.0480	8	5.10	0.0480
0.0607	8	6.45	0.0605
0.0846	15	9.05	0.0846
$NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$	Thiosemicarbazide		$NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$
0.0077	10	4.20	0.0077
0.0152	20	8.35	0.0152
0.0228	25	12.50	0.0228
0.0304	30	16.65	0.0303
0.0379	35	20.85	0.0380
$NH_2CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$	Semicarbazide Hydrochloride		$NH_2CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$
0.0279	15	5.00	0.0279
0.0335	15	6.00	0.0335
0.0446	20	7.98	0.0445
0.0558	30	9.95	0.0555
0.0669	35	11.95	0.0666

Experimental

Preparation of 0.10 N Iodine Monochloride Solution[1]. 11.068 g of potassium iodide were dissolved in 50 ml of water and the solution mixed with potassium iodate (7.134 g) in 250 ml of water and 200 ml of concentrated hydrochloric acid. The mixture was diluted with water to one litre to form a pale yellow solution of iodine monochloride which was finally standardized by an iodometric method.

Procedure. A known amount of each substance was mixed with 5 to 35 ml of saturated solution of mercuric chloride in a conical flask and the mixture acidified with hydrochloric acid to keep its normality between 1.0 to 2.5 N. The mixture was cooled to room temperature and titrated with 0.10 N iodine monochloride solution in presence of 5 ml of chloroform as internal indicator. In case of semicarbazide hydrochloride the titrations were performed at 30° C. The reagent was added from a burette and the conical flask was stoppered and vigorously shaken during the titration. At the end-point the chloroform layer became faintly violet due to the liberation of iodine

$$ICl + I^- = I_2 + Cl^-$$

The results are recorded in Table 1.

All chemicals, except the organic derivatives of hydrazine used in this investigation, were of guaranteed purity. The organic derivates of hydrazine were prepared by well-known methods.

Summary

Iodine monochloride is used as volumetric reagent for the determination of arsenious oxide, tartar-emetic, ascorbic acid, hydrazine sulphate, phenyl hydrazine hydrochloride, aminoguanidine hydrochloride, 4-phenyl semicarbazone hydrochloride, thiosemicarbazide and semicarbazide hydrochloride in presence of 1.0 N to 2.5 N hydrochloric acid and excess mercuric chloride. Mercuric ions bind the iodide ions which are formed during the reaction and thus give a sharp endpoint in the visual titrations. Chloroform is used as an internal indicator which is coloured faintly violet at the end-point.

References

[1] Číhalík, J., D. Vavrejnová, J. Růžička u. K. Terebová: Chem Listy **49**, 693, 1167, 1176, 1731 (1955); **50**, 1761, 1768 (1956); **51**, 264, 272 (1957); cf. this journal **150**, 283 (1956); **153**, 311 (1956); **156**, 359 (1957); **158**, 365 (1957). — [2] Gengrinovich A. I.: Farm. Ž. **13**, (4) 15, 23 (1940); Farmatsiya **10**, (2) 23 (1947). — [3] Miller, C. O., and N. H. Furman: J. Amer. chem. Soc., **59**, 152 (1937).

Dr. B. Singh, D. Sc., F.R.I.C., Chemistry Department, Panjab University, Hoshiarpur (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. A. J. Frisque[1] behandelt *ein allgemeines spektrographisches Verfahren mit innerem Standard.* Er geht davon aus, daß bei einer Vielzahl von Analysenaufgaben immer wieder die gleichen Überlegungen angestellt werden müssen hinsichtlich Herstellung geeigneter Eichproben, Vorbereitung des Analysenmaterials für die Aufnahme und Zusatz eines passenden Bezugselements. Da Germanium relativ selten vorkommt, in hoher Reinheit erhältlich ist und sich durch seine mittlere Verdampfbarkeit und andere günstige Eigenschaften besonders gut als Bezugselement eignet, werden Eichstandardproben aus Germaniumdioxyd und Graphitpulver hergestellt, denen jeweils vier bis sechs Analysenelemente als reine Oxyde, Nitrate oder Carbonate in bekannten Konzentrationen zugesetzt werden. Durch geeignete Verdünnung mit der Mischung aus Germaniumdioxyd und Graphitpulver lassen sich hieraus alle erforderlichen Konzentrationen gewinnen. Die Standardproben werden auf Elektroden aus hochgereinigtem Graphit im Lichtbogen mit 14 A Kurzschlußstrom bei 300 V, 60 μF Parallelkapazität, 480 μH Induktivität und 18 Ohm Vorwiderstand mit der ARL-Multisource angeregt. Zur Aufnahme dient ein großer Littrow-Spektrograph von Bausch & Lomb mit einer Dispersion von 5 A/mm bei 3200 A. Die Auswertung der Spektren liefert Eichkurven der bekannten Art. Die Analysenmaterialien werden fein pulverisiert, mit dem erwähnten Gemisch von Germaniumdioxyd und Graphitpulver vermengt und in entsprechender Weise wie die Standardproben aufgenommen. Die quantitative Bestimmung der Analysenbestandteile kann dann an Hand der Eichkurven erfolgen. Der mittlere Fehler der verschiedenen Bestimmungen liegt zwischen maximal 25% bei Al_2O_3 und minimal 2% bei Fe.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1277—1279 (1957). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). J. van Calker

J. H. Oldfield und E. A. R. Ferm[1] berichten über die *Anwendung eines intermittierenden Wechselstrombogens für die Analyse von Aluminiumlegierungen.* Es handelt sich hierbei um eine elektrische Anordnung, wie sie im Deutschen Schrifttum im wesentlichen durch die (hier nicht erwähnten) Arbeiten von Pfeilsticker bekannt und vielfach mit gutem Erfolg angewandt worden ist. An der Analysenstrecke liegt über einen Vorwiderstand die Bogenspannung (Spannung nicht angegeben) und parallel dazu eine Kondensatorenbatterie von 20—120 μF. Der „Ladestrom" (?) ist mit 3,5 A angegeben. Die Zündung erfolgt durch eine hochfrequente Triggerentladung. Die Verff. weisen besonders auf die Tatsache hin, daß das Spektrum durch die Art der Triggerung beeinflußt wird und geben Aufnahmen der zeitlich aufgelösten Entladung wieder, in deren Brenndauer naturgemäß der im Bogenstromkreis liegende Widerstand eingeht. Die damit verbundene Änderung vom bogenähnlichen zum funkenähnlichen Typ wird besonders hervorgehoben, auf die spektralanalytische Bedeutung und Anwendbarkeit dieses Sachverhalts aber nicht eingegangen. Um die Linien jeweils im richtigen Schwärzungsbereich photometrieren zu können, wird für die Spektralaufnahmen ein Zweistufenfilter verwendet. Die Aufstellung der Eichkurven erfolgt in der üblichen Weise unter Verwendung folgender Analysenlinienpaare: Cu 2294,4/ Al2319,05; Si2435,16/ Al 2669,2; Fe 2332,8/Al 2319,05; Zn 3345/Al 3059,9; Mg 2781,4/Al 2669,2.

[1] Metallurgia (Manchester) **56**, 205—209 (1957). Bragg Lab., NOID. Sheffield (England).

Über die funkenspektrographische Bestimmung von Leichtmetallegierungen mit Spektrophotometer berichten M. Mutaguchi und K. Yasuda[1]. Die Verff. benutzen das bekannte Spektrophotometer Beckman Modell DU, mit dem die Spektren der Analysenfunken direkt registriert werden. Um die Schwankungen in der Anzeige möglichst gering zu halten, werden folgende, von den Verff. erprobte Versuchsbedingungen eingehalten: 1. Möglichst kleine Elektrodenoberfläche, so daß diese überall vom Funken abgearbeitet wird; 2. die Probe ist untere Elektrode; obere Elektrode ist ein Kohlestift; 3. möglichst enger, fester Elektrodenabstand; 4. definierte Vorfunkzeit. Die Bestimmungen erstrecken sich mit befriedigendem Erfolg auf *Cu, Mg, Mn und Si in Al-Legierungen.*

[1] Jap. Analyst **6**, 349—356 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Castings Res. Lab., Univ. Waseda (Japan).

P. Mirone[1] beschreibt die *spektrochemische Analyse mit Hilfe des Gleichstrombogens von an Papier adsorbierten Lösungen.* Das Verfahren ist besonders wichtig zur Analyse von Chromatogrammen. Im einzelnen wird die Bestimmung von *Kobalt (z. B. in Vitamin B_{12})* behandelt, dessen Linie 3453 Å in Beziehung zur Linie 3421 Å von Palladium gesetzt wird, welches als Bezugselement dient. Das Analysenverfahren besteht darin, daß ein Papierstreifchen von 7×80 mm, in welchem die zu analysierende Lösung aufgesaugt und eingetrocknet ist, um die untere Elektrode der Bogenstrecke gewickelt und mit einem Tropfen Mastix angeklebt wird. In der hohen Temperatur des Lichtbogens verbrennt der Papierstreifen in kurzer Zeit vollständig. Die entstehenden Gase transportieren die zu analysierenden Elemente in den Lichtbogen, was noch durch den kleinen Durchmesser von 2 mm der unteren umwickelten Elektrode begünstigt wird. Die Eichung des Verfahrens geschieht durch Auftropfen bekannter Lösungsmengen, die Analysen- und Bezugselement in geeigneten Konzentrationen enthalten, und in dem Papierstreifen eingetrocknet werden. Zur Auswertung dient eine in der üblichen Weise aufgenommene Eichkurve. Der Untergrund wird beiderseits von Analysen- und Bezugslinie mit photometriert und berücksichtigt. Aus 9 Bestimmungen

errechnet sich ein mittlerer Fehler von $\pm$ 4,6%. Die Standardabweichung der Einzelbestimmung beträgt $\pm$ 14% bei einer Kobaltmenge zwischen 0,1—2 μg.

[1] Ann. Chimica **47**, 526—529)1957). Univ. Bologna (Italien). J. VAN CALKER

Röntgen-Emissionsspektralanalyse. R. BOCK und M. HERRMANN[1] zeigen an einem Beispiel, daß bei der *Röntgen-Fluorescenzanalyse*, ebenso wie bei der *UV-Emissionsanalyse*, durch Benutzung eines geeigneten inneren Standards der Einfluß der Anregungsbedingungen und der Zusammensetzung der Probe verringert werden kann. Allerdings finden sie, daß der Analysenfehler erst kleiner wird, wenn das Pulvergemisch in einer flüssigen Phase emulgiert worden ist. — *Arbeitsweise.* 2 g der zu analysierenden Substanz (Pflanzenschutzmittel mit etwa 2% Hg) wird mit 23 g Paraffinum liquidum DAB 6, 7 g Emulgator STS und 50 mg Bi als Nitrat in 10 ml Wasser (als innerer Standard) in ein 150 ml-Becherglas gegeben und etwa 2—3 min emulgiert. Von der Emulsion wird mit einem Norelco-Spektrometer das Intensitätsverhältnis der Hg-Lβ_1-zur Bi-Lα_1-Linie gemessen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen an diesen Emulsionen ist erheblich besser, als wenn das Pulver lose in den Probenhalter eingeschüttet wird oder mit 10—12 to/cm^2 zu Tabletten gepreßt wird.

[1] Angew. Chem. **69**, 639 (1957). Farbwerke Hoechst A.G. F. ROSENDAHL

Röntgen-Kristallstrukturanalyse. In einer zusammenfassenden Arbeit mit 78 Literaturzitaten berichtet W. HOPPE[1] über die Theorie und die apparativen Hilfsmittel der Röntgenstrukturanalyse, die in letzter Zeit wesentlich dazu beigetragen hat, die Konstitution besonders organischer komplizierter Verbindungen aufzuklären. An Hand von Analogiebetrachtungen zum reziproken linearen Gitter und zur Mikroskopie zeigt der Verf. zunächst, wie die Kristallstruktur sich durch eine Fourier-Synthese errechnen läßt, wenn die Streuverteilung nach Amplitude und Phase bekannt ist. Während sich die Amplituden direkt aus den Intensitäten der Beugungsreflexe herleiten lassen, gibt es jedoch kein allgemein anwendbares Verfahren zur Phasenbestimmung. Im folgenden wird dann angeführt, wie in geeigneten Fällen spezielle Methoden wie z. B. die Schwerelementmethode, die Patterson-Methode u. a. brauchbare Lösungsansätze geben.

[1] Angew. Chem. **69**, 659—674 (1957). TH. München, u. TH. Zürich.
F. ROSENDAHL

Infrarotspektroskopie. *Die Grundzüge der Infrarotspektroskopie* werden in einer einführenden Arbeit von G. SALOMON[1] dargelegt. Neben den experimentellen Einzelheiten, auf welche der Verf. nur kurz eingeht (Substanzbedarf, Schichtdicke, Kaliumbromidtechnik, Kompensationsmessungen, Gerätetyp, Aufzeichnung der Spektren im Wellenzahl- und Wellenlängenmaß), werden zunächst die Möglichkeiten der IR-Spektroskopie für die qualitative und quantitative Analyse, vor allem aber die die IR-Absorption bewirkenden verschiedenartigen Molekülschwingungen (symmetrische und asymetrische Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen) und ihre Beeinflussung durch die Molekelstruktur (Obertöne, Kombinationstöne, Entartung von Schwingungen, Einfluß der Konjugation usf.) behandelt. Diese Betrachtungen werden mit den Spektren von *Chloroform*, von *Vaseline* und Erörterungen an typischen Absorptionsbanden von verschiedenen *Steroiden* anschaulich gemacht.

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 581—590 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Central Lab. T.N.O. Delft (Niederlande). H. SPECKER

Die Ausarbeitung einer Arbeitsvorschrift für Differential-IR-Analysen wird von J. A. Perry und G. H. Bain[1] am Beispiel der *Analyse der 6 isomeren Butane und Butene* ausführlich und übersichtlich beschrieben. Das Verfahren bedient sich geeichter Drahtgitter als Bezugsproben bei Einzelstrahlmessungen (Perkin-Elmer, Modell 112), so daß die Extinktionsmessung an der Probe durch die Bestimmung der Extinktionsdifferenz zum Standard ersetzt wird. Da diese Differenz klein ist, kann sie mit erheblich höherer Genauigkeit (0,002 Ext.-Einh.) gemessen werden. Verff. erreichen eine Standardabweichung von 0,05—0,3 Vol% gegenüber 0,2 bis 0,7% bei der konventionellen Analyse derselben Gemische. Voraussetzung hierfür sind: 1. Einhaltung der Eichbedingungen und Konzentrationsbereiche, 2. exakte Kenntnis der Drahtnetz-Extinktion (Mittelwert aus 10 Messungen), 3. Berücksichtigung der Nichtlinearität, 4. Vermeidung zusätzlicher Komponenten. — Als Standards eignen sich Drahtnetze (16 mesh, Extinktion etwa 0,4), gegebenenfalls auch kombiniert (Anordnung gekreuzt und nicht parallel zum Spalt im größtmöglichen Bündelquerschnitt). Die Extinktion der Proben soll ihnen möglichst weitgehend entsprechen und kann durch Wahl von Druck und Schichtdicke, bei Gasen auch von Meßpunkt zu Meßpunkt variierend, angepaßt werden. Die Spaltbreite wird für gleiches Signal-Rausch-Verhältnis eingestellt (bequem abzulesen aus dem Diagramm: Spaltbreite für Vollausschlag gegen Wellenlänge bei verschiedenen Netzstärken). — *Arbeitsvorschrift. A. Eichung:* 1. Man wählt die Analysenwellenlängen in üblicher Weise für hohe Empfindlichkeit und geringe Störung aus (Butan: 13,65 μ, i-Butan: 8,56 μ, Buten-1: 10,85 μ, i-Buten: 11,45 μ, trans-Buten-2: 10,36 μ, cis-: 14,93 μ). 2. Man bestimmt die Extinktionskoeffizienten an Reinsubstanzen (ohne Drahtnetze) bei vorgegebenen Spaltbreiten (Mittelwert aus Messungen bei verschiedenen Drucken mit Extinktionen zwischen 0,1 und 0,9). 3. Aus den Koeffizienten der Analysenmatrix erhält man durch Inversion[2] die „vorläufige" Umkehrmatrix, mit der jetzt mehrere synthetische Mischungen ausgewertet werden (siehe unten). Jede Zeile der Umkehrmatrix wird mit einem Faktor multipliziert, der sich aus dem mittleren Verhältnis von Sollwert zu Analysenwert jeder Komponente ergibt. Das Ergebnis ist die endgültige Umkehrmatrix. 4. Die Abweichungen der Einzelanalysen vom mittleren Verhältnis liefern — gegen die Konzentration aufgetragen — für jede Komponente ein Diagramm, aus dem sich schnell eine Korrektur für die Nichtlinearität ermitteln läßt. *B. Analyse:* 1. Für unbekannte Mischungen werden die Extinktionsdifferenzen zum Standard gemessen, indem — bei vorgeschriebener Spaltbreite — durch Verstärkungsänderung der Instrumentenausschlag bei eingeschaltetem Gitter in die Nähe von 100% Durchlässigkeit (Extinktion: Null) gebracht und nach Austauschen des Gitters gegen die Küvette die Extinktionsdifferenz — mit richtigem Vorzeichen — abgelesen wird. Dieser Wert wird — vermindert um die Extinktion der leeren Küvette — zur Extinktion des Gitters addiert und gegebenenfalls für Druckabweichungen nach dem Gasgesetz korrigiert. 2. Durch zeilenweise Multiplikation mit der Umkehrmatrix und Addition der Produkte erhält man für jede Komponente ein vorläufiges Ergebnis, das für die Gesamtkonzentration auf 100% normiert wird. 3. Aus den Diagrammen für die Linearitätskorrektur wird für jede Komponente die erforderliche Berichtigung angebracht und das Ergebnis gegebenenfalls nochmals für die Gesamtkonzentration normiert.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1123—1127 (1957). Standard Oil Co., Whiting, Ind. — [2] Dwyer, P.: Linear Computations, Chap. 3, Wiley, New York (1951).

G. Bergmann

Spektrophotometrische Nomenklatur. F. Capitán-García[1] bringt eine Zusammenstellung der in den geläufigsten Arbeiten angewandten Symbole für die spektrophotometrischen Begriffe, so z. B. für die Intensität des eintretenden und

durchgehenden Lichtes, die Konzentration, das Lambert-Beersche Gesetz, die Transmission, die Extinktion und den Extinktionkoeffizienten, die Absorption u. ä., sowie die Vorschläge des „National Bureau of Standard, Washington" der „Society for Applied Spectroscopy" und der „American Society for Testing Materials" zur Terminologie. 22 Literaturzitate.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 131—137 (1957). Catedratico Quím. Anal., Fac. Ciencias, Granada (Spanien). IRMGARD PFITZER

Über die Anwendung der Chromatographie zur Trennung und Identifizierung organischer Säuren berichtet J. ASSELINEAU[1] an Hand von 115 Literaturzitaten. Folgende Kapitel werden behandelt: Isolierung der Säurefraktion aus einer komplexen Mischung durch Adsorptionschromatographie oder Ionenaustausch. Trennung der Säuren voneinander nach der Zahl der Mehrfachbindungen oder anderen Funktionen durch Adsorptionschromatographie, Verteilungschromatographie, Ionenaustausch und Chromatographie an Harnstoff; Trennung homologer Reihen durch Adsorptions-, Verteilungschromatographie und Ionenaustausch; Identifizierung der Säuren.

[1] Chim. analytique **39**, 375—383 (1957). D. JENTZSCH

Aussalz-Chromatographie der Amine. Mischungen von *primären, sekundären und tertiären aliphatischen Mono- und Polyaminen, aromatischen Aminen, heterocyclischen Stickstoffbasen (Pyridin)* und *Aminen mit alkoholischen Funktionen* lassen sich unter den von R. SARGENT und W. RIEMAN III[1] ausgearbeiteten Bedingungen durch Aussalzchromatographie an Ionenaustauschern voneinander trennen. Verff. benutzen dazu den stark sauren, mit 4% Divinylbenzol vernetzten Kationenaustauscher Dowex 50-X4 in feiner Körnung (200—400 mesh), der durch Waschen mit 1 m Trikaliumphosphatlösung in die Kaliumform überführt worden ist. Zur Elution der Amine verwenden sie Trikaliumphosphatlösungen wechselnder Konzentration bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 0,5 ml/min. Unter diesen Bedingungen werden an einer Säule mit etwa 4 cm^2 Querschnitt und 10 cm Höhe scharfe Trennungen erzielt. Geringere oder höhere Vernetzungsgrade, höhere Elutionsgeschwindigkeiten und ungenügend alkalische Elutionsmittel vermindern die Trennschärfe. Die Verff. teilen die aus der Beziehung $U^* = CV + V$, worin U^* das bis zum Durchbruch des Elutionsmaximums gemessene Eluatvolumen und V das Leervolumen der Säule ist, abgeleiteten Verteilungszahlen C für 22 verschiedene Amine und für verschiedene Konzentrationen des Elutionsmittels (Trikaliumphosphatlösung) mit. Die Werte von log C steigen mit zunehmender Konzentration an K_3PO_4 rasch und nichtlinear an. Eine Trennung monofunktioneller Amine an Säulen mit weniger als 30 cm Länge ist nur möglich, wenn das Verhältnis ihrer C-Werte $\geqq 1{,}3$ ist; bei polyfunktionellen Aminen muß es sogar $\geqq 1{,}5$ sein. Aus diesem Grunde arbeiten die Verff. bei Vielstofftrennungen mit verschiedenen Konzentrationen des Elutionsmittels. Beispielsweise werden mit 1,75 m K_3PO_4-Lösung nacheinander eluiert: *Monoäthanolamin, Methylamin, Äthylamin*; mit 1,33 m K_3PO_4-Lösung folgen *Isopropylamin, n-Propylamin, Diäthylamin, sek.-Butylamin* und *n-Butylamin*, mit 0,22 m K_3PO_4 werden *Triäthylamin, n-Amylamin* und *Benzylamin* eluiert. Die Durchbruchszeiten der Maxima der Elutionsbanden hängen von der Menge des jeweiligen Amins ab: mit zunehmender Substanzmenge nimmt die Durchbruchszeit ab. — Zur Aufstellung der Elutionskurven haben die Verff. die mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers in 6 ml-Fraktionen unterteilten Eluate auf verschiedene Weise analysiert: 1. durch Umsatz mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in konz. Schwefelsäure und photometrische Bestimmung vom entstandenen Chrom (III), 2. durch Titration mit 0,01 n Salzsäure nach extraktiver Abtrennung

der Amine mit Chloroform, 3. durch UV-Absorptionsmessungen (aromatische Amine bei ~ 260 mμ), 4. durch Umsatz mit salpetriger Säure zu entsprechenden Alkoholen und anschließende Bestimmung nach 1. — Tetramethylendiamin, n-Propylamin und +-Butylamin können nicht voneinander getrennt werden, ebenso Mono- und Diäthanolamin.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 408—414 (1957). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA). H. Hartkamp

Die Beziehung zwischen R_f-Wert und Atomrefraktion bei der „Aussalz"-Chromatographie untersuchen M. Mason und L. C. Wegienka[1]. Verff. chromatographieren *26 Peptide, 32 α-Aminosäuren* und 30 andere Verbindungen aufsteigend bei Zimmertemperatur (24° C ± 2° C) auf Whatman-Papier Nr. 1 und entwickeln mit gesättigter wäßriger Ammoniumsulfatlösung. Die Auswertung der Messungen bringt in Anlehnung an Arbeiten von L. Hagdahl und A. Tiselius[2] ebenfalls eine umgekehrte Proportionalität zwischen R_f-Wert und Molgewicht. Für die einzelnen Substanzklassen werden 3 Gleichungen aufgestellt: *Peptide.* $\log (1/R_f - 1) = -0{,}61 + 0{,}030\ (MR_D - 15\,A - 10\,B - 5\,C)$, *Aminosäuren* mit einem oder zwei Schwefelatomen je Molekül $\log (1/R_f - 1) = -1{,}02 + 0{,}045\ (MR_D - 15\,A - 10\,B - 5\,C)$ und für den Rest der untersuchten *verschiedenen, organischen Verbindungen* $\log (1/R_f - 1) = -0{,}80 + 0{,}045\ (MR_D - 15\,A - 10\,B - 5\,C)$. Hierbei bedeuten: MR_D die Molrefraktion, A die Zahl der aliphatischen Amino- und der Amidgruppen (einschließlich der Peptidgruppen), B die Zahl der Carboxylgruppen und C die Zahl der Hydroxylgruppen. Die MR_D-Werte werden durch Addition der einzelnen Atomrefraktionen gewonnen. Die so berechneten R_f-Werte werden mit den gemessenen verglichen, wobei sich höchstens eine Abweichung von 0,05 Einheiten ergibt. Es ist also möglich, die R_f-Werte von Substanzen bekannter Struktur vorauszuberechnen.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **26**, 182—185 (1957). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] Nature (London) **170**, 799 (1952). D. Jentzsch

Säulenchromatographie. W. Hückel und W. Hornung[1] beschreiben eine *Apparatur zur Chromatographie bei tiefen Temperaturen* von —40° bis —78° C. Bei der in einer Abbildung wiedergegebenen Apparatur sind das Vorratsgefäß für das Elutionsmittel und die Säule (Aluminiumoxyd) selbst mit Dewargefäßen umgeben, die mit Trockeneis-Aceton gefüllt werden können. Auf diese Weise kann mit leicht kondensierbaren Gasen — bisher wurden *Propan, Propen* und *Dimethyläther* angewendet — eluiert werden. Als Beispiel wird die Reinigung von 2 g technischem Isopinocampheol (Fp 52°—53° C), gelöst in 20 ml flüssigem Propen, durch Eluieren mit Propen und dann mit Propen und Dimethyläther bei —78° C beschrieben.

[1] Chem. Ber. **90**, 2023—2024 (1957). Univ. Tübingen. D. Jentzsch

Gaschromatographie. *Ein einfacher Gasverteilungschromatograph* mit weitem Anwendungsbereich läßt sich nach Angaben von R. S. Gohlke[1] mit verhältnismäßig geringem Aufwand (etwa 300 Dollar) und aus zumeist handelsüblichen Bauteilen herstellen. Alle temperaturempfindlichen Teile (Kolonne, Detektor) sowie das Heizelement sind in einem Dewar-Gefäß untergebracht. Einige Skizzen veranschaulichen den Aufbau der Apparatur. Nähere Konstruktionseinzelheiten werden auf Wunsch vom Autor mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1723—1724 (1957). Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA).

Die Grundzüge gasverteilungschromatographischer Trennverfahren behandelt R. K. Beerthuis[1]. Verf. gibt einen Überblick über die verschiedenen stationären Phasen und ihre Anwendungsbereiche, über die Nachweisverfahren (Wärmeleitfähigkeit, Gasdichtemessung, Titration) und über die qualitative und quantitative Auswertung von Gaschromatogrammen an Hand der Retentionsvolumina und ihrer innerhalb homologer Reihen gültigen linearen Abhängigkeit von der Molekülgröße sowie an Hand der Größe der Elutionsbandenflächen. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird mit einigen Beispielen aus dem Gebiete der *biochemischen Lipoidanalyse* illustriert.

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 545—547 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Unilever Res. Lab., Vlaardingen (Holland). H. Hartkamp

E. Bayer, K.-H. Reuther und F. Born[1] beschreiben die *gaschromatographische Trennung von Aminosäureestern (Sarcosin, Valin, Norvalin, Leucin, Norleucin; Glutaminsäure, Methionin, Phenylalanin)*, die man nach E. Fischer[2] aus Aminosäuregemischen oder neutralisierten Proteinhydrolysaten durch Einleiten von Salzsäure in methanolische Suspensionen erhält. Die Aminosäuremethylesterhydrochloride werden mit Natronlauge in die freien Ester übergeführt und durch Ausschütteln mit Diäthyläther abgetrennt. Nach Abdampfen des Äthers kann direkt chromatographiert werden. Als stationäre Phase wird Silicon-Hochvakuumfett C verwendet, dem zur Herabsetzung der „Schwanzbildung" bei den Banden 10% Natriumcapronat beigemengt ist. Je 100 g Sterchamol (Korngröße 0,20—0,35) werden mit 30 g stationärer Phase imprägniert. Die Säulen erweisen sich auch bei längerem Gebrauch bis 220° C als stabil. Die Säulenlängen liegen zwischen 3 und 5 m, als Trägergas diente Wasserstoff in Strömungsgeschwindigkeiten von 50 bis 100 ml/min. Die Arbeitstemperaturen betragen 90 bzw. 130° C (aliphatische Aminosäureester) und 180° C (Methylester aromatischer und saurer Aminosäuren).

[1] Angew. Chem. **69**, 640 (1957). Forsch.-Inst. Rebenzücht., Geilweilerhof, Landau/Pfalz. — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 433 (1901). D. Jentzsch

A. Liberti[1] verwendet zur *Identifizierung und zur quantitativen Bestimmung von Komponenten eines organischen Gemischs in der Gaschromatographie die coulometrische Titration.* Anwendbar ist das Verfahren in allen Fällen, bei denen Verbindungen aus der Säule austreten, deren funktionelle Gruppe durch ein coulometrisch erzeugtes Reagens titrierbar ist, vor allem also bei *Säuren* und *Basen, Mercaptanen, Aldehyden* und *Ketonen.* Wird eine Verbrennung der austretenden organischen Verbindung zu CO_2 vorgeschaltet (Kupferoxyd bei 700° C), dann entfällt auch diese Einschränkung, da jede Substanz organischer Natur dann nach dieser Methode analysierbar ist. — Beschrieben wird eine einfache Laboratoriumsapparatur für die gaschromatographische Trennung, sowie in besonderer Ausführlichkeit ein modifizierter Mikrocoulotitrator[2], der konstante Stromstärken von 0,2—40 Milliamp. liefert und dessen Schaltung so ausgelegt ist, daß der Stromfluß bei einem bestimmten Signal der Indicatorelektroden ausgelöst bzw. abgeschaltet wird und daß über ein Servosystem eine Stromstärke eingestellt wird, die der signalisierenden Stromstärke proportional ist [$di/dt \sim d(sign)/dt$]. Es kann somit z. B. bei manueller Bedienung die Elektrolysierzeit in Abhängigkeit von der Eluierzeit gemessen werden, es kann auch die gesamte Elektrolysierzeit mittels elektromagnetischer Stoppuhr gemessen oder registriert werden und schließlich auch direkt die Änderung der Stromstärke, also der Konzentration, mit der Zeit. — Drei Verfahren der Endpunktsanzeige werden angegeben: *a) Die photo-*

metrische Anordnung. In einer $25 \times 25 \times 65$ mm Perspex-Zelle mit 0,5 m Na_2SO_4-Lösung mit Indicator rotiert die Generatorelektrode (40 mm Platinblech) als Rührer. Die Gegenelektrode ist über eine Salzbrücke oder über ein Diaphragma angeschlossen. Es werden 2 Selen-Photozellen als Differentialsystem verwendet. — *b) Die potentiometrische Endpunktsanzeige* für acidimetrische Titrationen (auch für CO_2) erfolgt in der Zelle nach Abb. 1, die sich an Angaben von W. Oelsen, H. Haase und G. Graue[3]) anlehnt. Die Indicatorelektrode *A* ist über die Brücke *B* mit einer 1 n Kalomelelektrode verbunden. Als Elektrolytlösung werden 10 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,5 ml Äthanol und 0,5 ml 35%iges H_2O_2 im Liter gelöst verwendet, nach Einstellung des p_H-Wertes auf 9,8. Dann haben Indicator- und Generatorelektrode *C* das gleiche Potential. Die Anode *D* ist ein Kohlestab; der Anolyt, 0,5 m Na_2SO_4-Lösung, durchströmt während der Messung den durch das Diaphragma getrennten Anodenraum. — *c) Die amperometrische Endpunktsbestimmung* bei Analysen von nach S. Sunner, K. J. Karrman und V. Sundén[4] getrennten Mercaptanen erfolgt in einer der potentiometrischen Bestimmung ähnlichen Zelle mit einer Silber-Generatorelektrode an Stelle von A und mit einer KNO_3-Brücke gegen eine Platinkathode. Als Elektrolyt dient 0,5 m KNO_3-Lösung in 70%igem Äthanol mit 0,1% Gelatine und einer bestimmten Silberkonzentration als Zusatz. Indicator ist eine rotierende Platinelektrode, die gegen ihre Bezugselektrode über das Mikroamperemeter kurzgeschlossen ist. — Für alle drei Verfahren werden Probechromatogramme angegeben, die die Leistungsfähigkeit des Verfahrens unterstreichen.

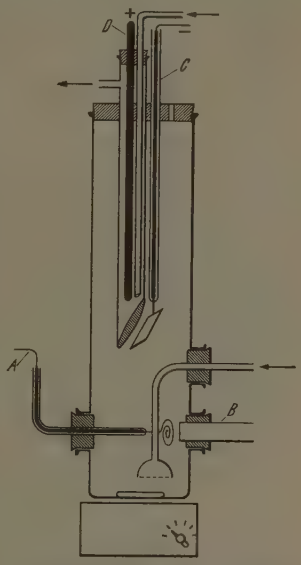

Abb. 1. Titrierzelle nach A. Liberti

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 247—253 (1957). Univ. Messina (Italien). — [2] Liberti, A., F. Lepri, L. Ciavatta u. G. P. Cartoni: Contributi. Teorici e Sperimentali di Polarografia, Cons. Naz. Richerche Roma 1957. — [3] Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 225 (1951); vgl. diese Z. **151**, 126 (1956). — [4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1144; vgl. diese Z. **154**, 292 (1957). K. Cruse

Papierchromatographie. K. Schwarz und A. A. Bitancourt[1] beschreiben für *instabile organische Substanzen die sogenannte „Doppelchromatographie", eine zweidimensionale Chromatographie unter Verwendung des gleichen Lösungsmittels in beiden Richtungen.* An dem Reaktionsschema $\begin{matrix} B \\ \Updownarrow \\ C \end{matrix} \nearrow D \rightarrow A$ (*B*, *C* tautomere Formen, *D* Zersetzungsprodukt beider Isomeren, das selbst zu *A* zerfällt) und der Prinzipskizze eines „Doppelchromatogrammes" werden die Wanderungen der einzelnen Flecken erläutert. Die Flecken der 4 als Standard verwendeten Komponenten liegen auf der Diagonale des rechteckigen zweidimensionalen Chromatogrammes. Jede Parallele zur Abszisse (beim ersten Entwickeln in Richtung der Ordinate) führt zu den sich aus den einzelnen Komponenten bildenden Zersetzungsprodukten. Infolge

ungleicher Wanderungsgeschwindigkeiten des Lösungsmittels in den beiden Richtungen kann die Diagonale auch gekrümmt sein. Es wird das „Doppelchromatogramm" der *Indolbrenztraubensäure* (50 µg), von der insgesamt 8 verschiedene Komponenten indentifiziert werden, als Anwendungsbeispiel der Methode gezeigt und diskutiert. Wasser dient dabei als Lösungsmittel in beiden Richtungen. Von den Keto- und den Enolformen der Säure, die an verschiedenen Stellen des Papieres lokalisiert sind, lassen sich in zwei verschiedenen Reihen die Zersetzungsprodukte trennen.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **126**, 607—608 (1957). Inst. Biol., São Paulo (Brasilien).

Y. Osawa[1] beschreibt die Ausführung *papierchromatographischer Trennungen auf kegelförmigem Papier*. Ein Rundfilter wird so geschnitten, daß er zu einem Kegel aufgestellt werden kann. In der Nähe der Kegelbasis werden in bestimmten Abständen die Lösungen aufgetropft und der gesamte Kegel in einem verschließbaren Glaszylinder in die die Entwicklungslösung enthaltende Schale gestellt. Eine Probe kann auch als kontinuierliche Linie am Kegelfuß aufgetragen werden; nach dem Entwickeln erscheinen die Fraktionen als Bögen, in denen, je näher sie an der Spitze liegen, gleichzeitig eine Konzentration der Probe vorgenommen worden ist. Die besonderen Vorteile der Methode liegen in ihren geringen apparativen Ansprüchen, dem geringen Papier- und Lösungsmittelbedarf und der Konzentration einzelner Fraktionen beim Entwickeln. Das Verfahren kann gut für präparative Arbeiten angewendet werden. Verf. identifizierte auf diese Weise das grüne Pigment des *indischen Lotuskeimlings* mit dem Chlorophyll a und b, wobei er das von Y. Chiba und I. Noguchi[2] beschriebene Lösungsmittel benutzte.

[1] Nature (London) **180**, 705 (1957). Japan Anti-Tuberculosis Assoc., Tokyo (Japan). —[2] Cytologia **19**, 41 (1954).

L. Levenbook[1] beschreibt einen *Apparat zur reproduzierbaren, automatischen Aufgabe von Lösungen in ml-Mengen auf Papierchromatogramme*. Ein durch einen kleinen (Durchmesser des unteren Endes 0,3 cm) 400 Watt starken Erhitzer vorgewärmter Luftstrom trifft unmittelbar neben der Spritzenspitze der mit Synchronmotor angetriebenen automatischen Bürette auf das Papier und sorgt für eine begrenzte Ausdehnung (4—5 mm) des Fleckens. Die Aufgabe von 0,5 ml dauert 50 min. Aus einer Skizze und einer Abbildung wird der Aufbau des Gerätes deutlich.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1719—1720 (1957). Jefferson Med. College, Philadelphia, Pa. (USA).

Papierchromatographie homologer Saccharide. J. A. Thoma und D. French[1] beschreiben eine Methode zum Auswählen von Lösungsmitteln, die als ternäre Systeme homologe Kohlenhydrate papierchromatographisch transportieren und trennen. Die Komponenten der ternären Lösungsmittelsysteme werden nach ihren wünschenswerten physikalischen Eigenschaften ausgewählt. Als Maß für die beste Zusammensetzung der Gemische dient der „Wirkungsfaktor" $R_{f_l} \cdot (R_{f_l} - R_{f_n})$ (R_{f_l} ist der R_f-Wert des monomeren, R_{f_n} der R_f-Wert des n-meren Saccharides), der beim besten Lösungsmittelgemisch ein Maximum erreicht. Die ternären Systeme setzen sich aus Wasser, einer mit Wasser nicht mischbaren Komponente (z. B. Nitromethan, Äthylacetat, 1-Butanol) und einem sogenannten Trägerlösungsmittel (Pyridin, Essigsäure), das sowohl in Wasser als auch der anderen Komponente löslich ist, zusammen. Nachdem die Phasengrenze der typischen ternären Lösungsmittelsysteme ermittelt worden ist, werden Untersuchungen mit verschiedenen

Lösungsmittelgemischen ausgeführt. Das sogenannte „chromatographische Gebiet" (befriedigende Auftrennung der höheren Oligosaccharide) ergibt sich für 35—60% der mit Wasser nicht mischbaren Komponente und für 0—15% des Trägerlösungsmittels. Die Versuchsergebnisse sind mit dem Quotienten $R_f/(1—R_f)$ als Funktion der Hexoseeinheit je Molekül für folgende Saccharide dargestellt: *a) Maltodextrin-Oligosaccharide* im Lösungsmittelgemisch Wasser-Pyridin-1-Butanol verschiedener Zusammensetzung, *b) reduzierende Inulin-Oligosaccharide* mit 4 verschiedenen Mischungen aus Wasser-Essigsäure-Äthylacetat, *c) Dextran-Oligosaccharide* in 4 Gemischen aus Wasser-Äthanol-Nitromethan. Es ergeben sich jeweils gerade Linien, zwischen denen für andere Lösungsmittelzusammensetzungen interpoliert werden kann. — Lösungsmittelgemische, die für Glucose gleiche, niedrige R_f-Werte (z. B. 0,44) ergeben, eignen sich alle für die Trennung der höheren Homologen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1645—1648 (1957). State College, Ames, Iowa (USA).
D. Jentzsch

Potentiometrie. H. B. van der Heijde[1] macht in einer neuen Mitteilung Vorschläge für die praktische Anwendung des in 2 früheren Arbeiten gegebenen Materials über die Aciditätspotentialstufe von Lösungsmitteln[2] und das anomale Verhalten von schwachen Sauerstoffsäuren[3]. Die Angaben beziehen sich auf Arbeiten mit Beckman-Glas- und Kalomelelektroden. Andere Glastypen können wesentlich andere Ergebnisse für nichtwäßrige Lösungsmittel liefern. Als Trägerelektrolyte dienen Tetraalkylammoniumjodide (mit Ausnahme des Tetramethylderivats) in einer Konzentration von 1 mMol/l für Titrationen in Pyridin und in inerten Lösungsmitteln von Säuren mit $pK_{Wasser} > 2$. Für starke Säuren ($pK_{Wasser} < 2$) empfehlen sich Perchlorate oder p-Toluolsulfonate als Trägerelektrolyte. Für die praktische Ausführung der Titrationen werden hauptsächlich 8 verschiedene Lösungsmittel empfohlen, von denen jedes einen charakteristischen Aciditätspotentialbereich hat, der in Beziehung zu seiner eigenen Acidität und Basizität steht. Die Lösungsmittel sind: Wasser, Isopropanol (schwach sauer, schwach basisch), Acetonitril, Aceton (inert), Pyridin, Dimethylformamid (schwach basisch), Äthylendiamin (stark basisch), Eisessig (stark sauer). In Gemischen der Lösungsmittel ist der Einfluß des stärkst sauren (basischen) Lösungsmittels ausschlaggebend für die Grenze der Aciditätspotentialstufe auf der basischen (sauren) Seite. Die Titration der (durchwegs stickstoffhaltigen) Basen in nichtwäßrigem Medium macht geringe Schwierigkeiten. Man titriert in einem Medium von Acetonitril, Aceton oder Eisessig mit Perchlorsäure in Eisessig oder Dioxan oder auch mit p-Toluolsulfonsäure in dem als Titrationsmedium verwendeten Lösungsmittel. Bei der Titration von Säuren oder Säuregemischen sind die Verhältnisse wegen der größeren Mannigfaltigkeit der Stoffe verwickelter. Geeignete Bedingungen sind in der Originalarbeit in Tabellen zusammengestellt und werden an den Beispielen der Titration von *Benzoesäure*, *p-Phthalsäure* sowie Gemischen von *p-Nitrophenol* und *Nitromethan* näher erläutert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 512—521 (1957). Koningkl. Shell-Lab., Amsterdam (Niederlande). — [2] van der Heijde, H. B., und E. A. M. F. Dahmen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 378 (1957); vgl. diese Z. **160**, 134 (1958). — [3] van der Heijde, H. B.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 392 (1957); vgl. diese Z. **160**, 135 (1958).
E. Förster

Polarographie. *Zur laufenden Kontrolle von Eluaten aus Austauschersäulen* verwendet Ch. K. Mann[1] die polarographische Zelle in Abb. 1. Wird an die in die Ausströmleitung von 1 mm ∅ eingebaute Tropfcapillare ein Potential von —0,92 V

gegen die Bodenanode angelegt, so läßt sich z. B. bei Elution von 0,010 mMol *Blei* mit 1,05 n Salpetersäure aus einer Dowex 50-Säule mit einer Eluiergeschwindigkeit von 1 ml/min der Austritt des Bleis vorzüglich an einer (registrierten) Stromspitze ablesen. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten von z. B. >4 ml/min erfordern die Verwendung größerer polarographischer Zellen.

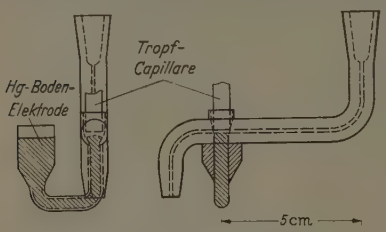

Abb. 1. Polarographische Zelle nach MANN

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1385 bis 1386 (1957). Univ. Austin, Tex. (USA).

J. PROSZT und J. KIS[1] haben die *chromatopolarographische Methode* von W. KEMULA[2] auf *papierchromatographische Messungen* übertragen und hierzu die Apparatur in Abb. 2 verwendet. Der zylinderförmig gerollte Papierbogen (in der Abbildung gestrichelt gezeichnet), auf dem die Probe 1 cm unterhalb seines oberen Randes strichförmig über den ganzen Umfang aufgetragen ist, wird am Frittenkörper *F* aufgehängt und mit einem passenden Glasring befestigt. Nach Abschirmen des Probestrichs wird mit Entwickler bis zur Sättigung besprüht und nach Aufsetzen des Versorgers *K* mit Niveauregler für konstanten Ausfluß des Entwicklers in das Glasgefäß *G* eingesetzt. Das Eluat durchströmt die polarographische Zelle *Z*, in der der Austritt von Ionen mit dem Mikrocoulometer *C* nach C. T. R. WILSON[3] verfolgt, also *polaro-coulometrisch* gemessen wird. Der Grundstrom wird dabei durch die Kompensation *P* eliminiert. — Mit an 3 n Salzsäure gesättigtem n-Butanol als Eluiermittel ist vorläufig nur die Trennung von Cu und Cd nach dieser Methode an verschiedenen Papieren untersucht worden. Weitere Versuche sind vorgesehen.

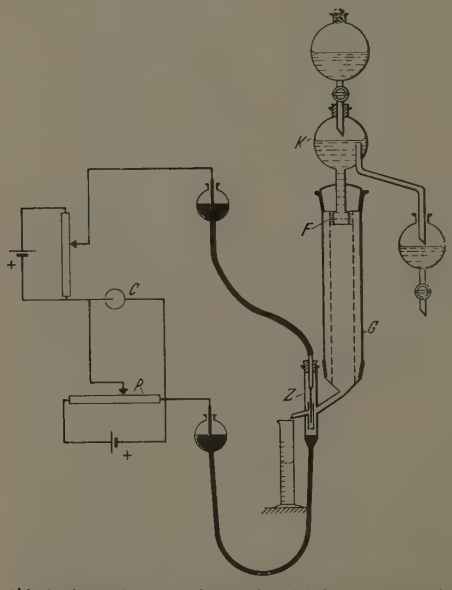

Abb. 2. Apparatur zur polaro-coulometrischen Analyse in der Papierchromatographie nach PROSZT u. KIS

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 191—194 (1956). Inst. anorg. Chem., Techn. Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Roczniki Chem. **26**, 281 (1952). — [3] Cambridge Procedings 1919.

R. Kalvoda[1] hat die *Bedingungen zur quantitativen Mikrobestimmung von Cd, Cu, Sn, Bi, In, Pb, Tl, Zn, Ba, Sr, Na, K* und NH_4 in 10^{-5} bis 10^{-9} m Lösungen *mittels oscillographischer Polarographie* angegeben. Der Analyse nach der Heyrovský-Methode wird eine Elektrolyse bei konstantem Strom in verdünnter Schwefelsäure zur Anreicherung des Metalls vorgeschaltet. Sie erfolgt an der stationären Quecksilberelektrode nach Abb. 3 mit 0,03 ml Hg-Fassungsvermögen. Als Anode dient eine 24 mm² große Platinelektrode. Mittels Kippschalters wird unmittelbar an die Elektrolyse anschließend auf die Aufnahme des Oscillogramms umgeschaltet und entweder die Gestalt des Polarogramms selbst ausgewertet oder die Zeit gemessen, die bis zum Verschwinden des für die Auflösung des Metalls charakteristischen Einschnittes vergeht. Die verwendete Schwefelsäure ist zuvor durch 24stündige Elektrolyse gereinigt. Bei $2 \cdot 10^{-7}$ m Lösungen reicht eine Elektrolysedauer von 5 min mit 7 Milliamp. für 10 ml Lösung, bei bis zu 10^{-8} m Lösungen müssen 200 ml 20—60 min elektrolysiert werden. Die Depolarisatorkonzentration ändert sich dann dabei um weniger als 1% und es werden dennoch Amalgamkonzentrationen erzielt, die zu Einschnitten führen, welche den kathodischen Einschnittiefen von $3 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen entsprechen, die auch als Eichmaß verwendet werden. Optimal gelingt die Abscheidung in $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Schwefelsäure auch nur, wenn Stromstärken verwendet

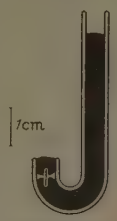

Abb. 3. Quecksilberelektrode zur oscillographisch-polarographischen Mikroanalyse nach Kalvoda

Tabelle 1

Bestimmung von	in Grundlösung aus	Bemerkungen
Cu	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m H_2SO_4	Analyse auch mit Cd-Eichkurve möglich
Cd	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m H_2SO_4	Analyse auch bei 10fachem Überschuß eines anderen dieser Elemente möglich
Tl	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m H_2SO_4	
Zn	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m H_2SO_4	
Bi	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m H_2SO_4	Analyse aus kathod. Einschnitt
Bi + Cu	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m H_2SO_4 mit $3 \cdot 10^{-2}$ m ÄDTA-Lösung	Konzentrationsverhältnis Bi:Cu = 10:1 analysierbar
Pb	$5 \cdot 10^{-3}$ m H_2SO_4 mit 0,5 m $KClO_3$-Lösung oder wie Bi + Cu	
In	0,3 m H_2SO_4	
Sn	$3 \cdot 10^{-2}$ m HCl mit $3 \cdot 10^{-2}$ m ÄDTA-Lösung	Pb stört
Na, K, NH_4	$5 \cdot 10^{-2}$ m $N(CH_3)_4J$	auch Ba neben Sr
Ba, Sr		Elektrolyse mit nur 3 Milliamp.
in 10^{-2} m Fe^{II}-Lösung		
Cd	Oxalsäure u. Kaliumoxalat, p_H 3,5, Ionenstärke 0,25	Stets nur Auswertung über die Einschnittiefe möglich
Pb	Schwefelsäurelösung mit ÄDTA-Lösung	

werden, die eine kathodische Wasserstoffentwicklung bewirken (E_K mindestens —1,3 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode), wodurch größere Einschnittiefen erhalten werden als bei Rühren nach irgendeiner anderen Methode, und wodurch

auch ausreichende Durchwirbelung des Quecksilbers erfolgt. — Sofern eine Elektrolyse in konzentrierterer Säure oder in salzhaltiger Lösung sich nicht umgehen läßt, müssen die Elektroden nach dieser Elektrolyse unter Strom abgespült und in $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Schwefelsäure der oscillographischen Untersuchung unterzogen werden. Die einzelnen Arbeitsvorschriften sind in Tab. 1 (S. 371) zusammengestellt. In der Arbeit sind außerdem *Analysen von Cd, Zn, Cu* und *Pb* in *uranhaltigen Lösungen, von gelatinehaltigen Lösungen und schließlich die Reinheitsprüfung von Chemikalien* beschrieben. Auch Regeln zur Bestimmung der optimalen Elektrolysedauer sind angegeben.

[1] Chem. Listy **51**, 696—703 (1957) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1390—1399 (1957). Polarogr. Inst. Akad. Wiss., Prag (ČSR).

K. Cruse

Die Identifizierung von Uran-Spaltprodukten gelingt nach Untersuchungen von H. Götte und D. Pätze[1] mit Hilfe der Papierchromatographie nach chemischer Vorzerlegung des ursprünglichen Aktivitätengemisches in einzelne Gruppen. Die Methode erfaßt nur die Aktivitäten von mehr als 5 Std Halbwertszeit; langlebige Aktivitäten treten bei den gewählten Bestrahlungszeiten (bis zu 90 Tagen) nicht in erfaßbarer Menge auf. — Aus der salzsauren Lösung des als Ammoniumuranat oder Uranoxyd bestrahlten Urans werden zunächst als 1. Gruppe die mit Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Elemente (^{140}Ba, ^{140}La, ^{89}Sr, ^{91}Y, ^{141}Ce, ^{143}Ce, ^{95}Zr, ^{95}Nb), von den als 2. Gruppe bezeichneten mit Schwefelwasserstoff fällbaren Elementen (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Zn, Sb, Te) abgetrennt. Zu diesem Zweck setzt man zur Analysenlösung einige Milligramme Yttrium, Lanthan, Cer und Zirkonium als Zurückhalteträger hinzu sowie Kupfer ($CuCl_2$-Lösung) als Träger bzw. Sammler bei der anschließenden H_2S-Fällung. Diese Fällung wird nach neuerlichem Zusatz von $CuCl_2$ noch einmal wiederholt. Das dann noch in der Lösung vorhandene Ruthenium wird in Gegenwart von inaktivem Ruthenium als Träger an Zink aus genügend saurer Lösung abgeschieden. Das Filtrat wird eingeengt und auf die Startlinie des vorbereiteten Papieres (Schl. & Sch. 2040a) gebracht. Die für den Farbnachweis nötigen Mengen Ba und Sr werden nachträglich aufgetropft. Dann chromatographiert man absteigend mit einem Laufmittel aus 40% Methanol, 40% Äthanol und 20% 2n Salzsäure. Zur Identifizierung besprüht man mit Alizarin; die Lage der Aktivitäten ist durch Autoradiographie, ihre Stärke durch Auszählen mit einer Geiger-Müller-Zähleinrichtung zu ermitteln, hinter deren Abschirmspalt das Chromatogramm vorbeigeführt wird. — Die Trennung der 2. Gruppe wird nach Entfernung des Rutheniums durch Destillation als RuO_4 aus 25%iger Schwefelsäure + Kaliumbromat vorgenommen, indem man nochmal mit H_2S fällt, den Niederschlag in Salpetersäure oder in Salzsäure + Brom löst und nach Zusatz einiger Milligramme Yttrium mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag (Te, Sb, Sn) wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit inaktivem Te, Sb und Sn versetzt und chromatographiert. — Das Filtrat von der Ammoniakfällung wird nach Ansäuern und Zusatz von Kupfer erneut mit H_2S gefällt; die gelöste Fällung (Ag, Rh, Pd, Mo, Cd) wird chromatographiert (Laufmittel: 30% Äthanol, 30% Butanol, 40% 5n Salzsäure). — Verff. teilen einige R_f-Werte für die betrachteten Spaltprodukte und verschiedene Laufmittelgemische mit. Die auf die beschriebene Weise getrennten Aktivitäten können in allen Fällen eindeutig zugeordnet werden.

[1] Angew. Chem. **69**, 608—614 (1957). Max-Planck-Inst. Mainz. H. Hartkamp

Für die Untersuchung von Quellen natürlicher Radioaktivität in bezug auf radioaktives Gleichgewicht seit 500000 Jahren oder Zusatz bzw. Verlust radioaktiver Nuclide während dieser Zeit, was von geologischem Interesse für die Geschichte eines Minerales ist, gibt J. N. Rosholt jr.[1] eine Methode an. Der Verf.

legt die bekannten natürlichen Zerfallsreihen zugrunde und trennt nach einer im Original genau beschriebenen, radiochemischen Methode die Schlüsselnuclide für diese Untersuchung ab: Protactinium-231, Thorium-232, Thorium-230 und Radium-226. Weiterhin werden außer den genannten radioaktiven Nucliden nach einer α-Scintillationstechnik gezählt: Wismut-214/Wismut-212/Polonium-210, Radium-226/Radium-223, Thorium-230/Thorium-227 und Radium-224. Die letztgenannten Nuclide müssen erfaßt werden, damit die natürlich vorkommende Häufigkeit der Muttersubstanzen bekannt ist. Der Wirkungsgrad der Zähleinrichtungen für die einzelnen Nuclide muß bekannt und vorher mit reinen Proben bestimmt sein. Eine Altersbestimmung durch Blei-210-Gehaltsmessung ist bekanntlich nur dann zulässig, wenn radioaktives Gleichgewicht herrscht. Die zugehörigen Mutternuclide, Radon-222 und Radium-226 müssen daher genau bestimmt werden. So kann ermittelt werden, ob radioaktives Gleichgewicht vorliegt oder nicht. — Für die geologische Auswertung der ermittelten Isotopenverhältnisse gibt der Verf. umfangreiche Rechnungen an.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1398—1408 (1957). U.S. Geological Survey, Denver, Colo. (USA). KLAUS BRODERSEN

Über Borbestimmungen in Reaktormaterial berichten T. NOWICKA-JANKOWSKA und H. SZYSZKO[1]. Grundlage des Verfahrens ist die von J. T. HATCHER und L. V. WILCOX[2] ausgearbeitete *Borbestimmung mit Carmin*. Die Extinktion (E_{max} = 616 mμ) der Probenlösung wird bei 620 mμ gemessen. Der Fehler beträgt für die Bestimmung von Bor in Wasserstoffperoxyd ± 5%, in Uranylnitrat ± 10% bei 0,1—0,5 ppm. Im letzten Fall muß das Bor vorher als Methylester abgetrennt werden. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren des reinen Farbstoffes und des Borchelates von 450—700 mμ und 2 Tabellen mit Analysenangaben vorgegebener Mengen. Verff. benutzen das Unicam SP-400-Spektralphotometer.

[1] Chem. analit. (Warschau) **1**, Nr. 4, 285—293 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. of Nuclear Res., Polish Acad. Sci., Warszawa. — [2] Analyt. Chemistry **22**, 567 (1950); vgl. diese Z. **134**, 61 (1951/52). H. SPECKER

Die Anwendung von Komplexonen, besonders von *Äthylendiamintetraessigsäure* in der analytischen Chemie bespricht L. DOMANGE[1] an Hand von 68 Literaturzitaten. Nach allgemeinen Erörterungen über Komplexbildung wird die Reaktion zwischen Komplexonen und Metallen und die Konstitution der für die verschiedenen Metalle geeigneten Indicatoren geschildert. Ferner werden die verschiedenen Bestimmungsmöglichkeiten (direkte, indirekte, colorimetrische, potentiometrische Verfahren) erörtert. Auch die Analyse von Anionen wird erwähnt, z. B. kann Sulfat mit einem Überschuß von Bariumchlorid gefällt und dieses dann mit ÄDTA titriert werden. — Der zweite Teil der Arbeit bringt eine Zusammenstellung von Angaben über die komplexometrische Bestimmung von *Metallen und Nichtmetallen in Arzneimitteln*. Aufgeführt werden *Na, Cu, Ag, Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Hg, Al, Pb, Bi, Cr, Mn, Fe* und die Anionen PO_4^{3-}, SO_4^{2-} und F^-. Auch Trennungen von Metallen sind dabei möglich. Die Probe kann häufig direkt in Wasser oder Wasser-Alkoholmischungen gelöst und dann titriert werden; manchmal ist es aber auch nötig, die organische Substanz zu zerstören.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 229—239, 269—281 (1957). Fac. Pharmac., Paris. G. DENK

Einen neuen Indicator für Neutralisationsanalysen beschreiben B. SEN, E. W. BERG und PH. W. WEST[1]. Eingehende Untersuchungen ergeben, daß das Eisen(III)-salz der 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure eine Änderung der Absorptionswerte

in Abhängigkeit vom p_H-Wert zeigt. Diese Änderungen sind reversibel und reproduzierbar. Der Indicator hat vier charakteristische Umschlagsbereiche: p_H 1—2 (farblos/grün), p_H 4—6 (grün/hellviolett), p_H 6—8 (hellviolett/schwach orange) und p_H 8—10 (schwach orange/tief orange). Es ergibt sich daher die Möglichkeit der Titration starker Säuren mit starken Basen sowie der Titration schwacher Basen mit starken Säuren. Vergleiche mit Methylorange und Phenolphthalein zeigen gute Ergebnisse. Der Titrationsfehler ist im allgemeinen geringer als bei den genannten Indicatoren. Bei p_H-Werten unter 6 ist der Indicator nicht kochbeständig. Der Indicator wird wegen seiner charakteristischen Umschlagspunkte zur Maßanalyse und als Universalindicator empfohlen. — *Darstellung des Indicators*: 0,05 Mol Fe^{III}-salz (als Alaun) und 0,15 Mol des Na-salzes der 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfosäure (Tiron) werden getrennt in Wasser gelöst, gemischt, filtriert und auf 1 l aufgefüllt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 355—359 (1957). Univ. Baton Rouge, La. (USA). H. Zimmer

Die Verwendung von Propionsäure als Lösungsmittel an Stelle von Eisessig bei alkalimetrischen Titrationen in wasserfreiem Medium empfehlen C. Hennart und E. Merlin[1]. Die Säure ist leicht wasserfrei zu erhalten, hat eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Eisessig und ist mit Perchlorsäure, die meist zum Titrieren verwendet wird, in jedem Verhältnis mischbar. Sie hat ferner den Vorzug, daß ihr Schmelzpunkt wesentlich tiefer, bei —18° C, liegt. Manche Alkalisalze lösen sich darin etwas schlechter; es wird dann erwärmt und vor der Titration wieder abgekühlt. Als *Indicatoren* sind *Methylviolett*, *Malachitgrün* und *Hämatoxylin* geeignet. — An einer Anzahl von *Titrationen*, z. B. *Natriumacetat*, *-propionat*, *-benzoat*, *Anilin*, *p-Toluidin*, *Isopropylamin*, *Butylamin* und *Cyclohexylamin*, wird gezeigt, daß ebenso gute Werte erhalten werden wie in Eisessig.

[1] Chim. analytique **39**, 385 (1957). G. Denk

Tüpfelnachweis von Rhodanin bildenden Verbindungen. Die wasserlöslichen, violett gefärbten chinoiden Verbindungen, die in alkalischer Lösung aus *Rhodanin* und *1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure* (I) entstehen, können nach F. Feigl und V. Gentil[1] zum Nachweis von Verbindungen dienen, die ihrerseits leicht Rhodanin bilden können, wie *Monochlor-* oder *Monobromessigsäure*, *Ammoniumrhodanid*, *Alkalirhodanide*, *Thioharnstoff* und Derivate, *Thiosemicarbazid* und Derivate und *Cyanamid* und seine Salze. Thioharnstoff liefert bei dieser Reaktion in Lösung ein orangerotes Produkt; wird er jedoch mit Monochloressigsäure geschmolzen, ein violettes, ebenso wie NH_4SCN. Es ist also wahrscheinlich, daß er in der Schmelze mit NH_4SCN im Gleichgewicht steht und daß dieses weiterreagiert. Cyanamid muß mit Ammoniumpolysulfid in Thioharnstoff übergeführt werden. — *Ausführung. Monochlor- und Monobromessigsäure.* 1 Tr. der Probelösung versetzt man mit 1 Tr. 1%iger NH_4SCN-Lösung und dampft bei 120° C ein. Nach dem Abkühlen gibt man 1 Tr. einer frisch bereiteten, 0,05%igen Lösung des Natriumsalzes von I hinzu (Nachweisgrenze 5 μg.) — *Rhodanide.* 1 Tr. der neutralen oder schwach alkalischen Probelösung versetzt man mit 1 Tr. 0,5%iger Monochloressigsäurelösung und verfährt weiter wie oben (Nachweisgrenze: 10 μg). Fluoride und Phosphate stören nicht. — *Thioharnstoff und Derivate.* Ein Körnchen der Substanz bringt man in 1 Tr. einer 10%igen alkoholischen Lösung von Monochloressigsäure, dampft ein, erwärmt im Glycerinbad auf 180° C, kühlt nach 1—2 min ab und gibt 1 Tr. einer 0,5%igen Lösung des Natriumsalzes von I hinzu. (Nachweisgrenze: 2,5 μg Thioharnstoff oder Acetylthioharnstoff, 3 μg Allylthioharnstoff, 5 μg Malylthioharnstoff, 10 μg Äthylen- oder 1,3-Diäthylthioharnstoff und 50 μg α-Naphthylthioharnstoff.) — *Dicyanamid*

und seine Salze. Ein Körnchen der Substanz dampft man mit 1 Tr. gelber Schwefelammoniumlösung zur Trockne ein und verfährt dann weiter wie oben beschrieben. Die Nachweisgrenze beträgt 6 μg.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1715—1716 (1957). Lab. Prod. Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). G. Denk

Extraktionsmittel für Säuren. Nach F. L. Moore[1] sind die beiden langkettigen Amine *Tri-n-benzylamin(I)* und *Methyldi-n-octylamin(II)* gute Extraktionsmittel für *Mineralsäuren*, viele *organische Säuren* und *komplexe Metallsäuren*. Mit 7,7 ml einer 5%igen Lösung von II in Chloroform wurden aus 5 ml einer Lösung von 1 ml *Salz-, Salpeter-* oder *Schwefelsäure* (1 Äquiv. Säure/1,5 Äquiv. Amin) bei einer Schütteldauer von 5 min rund 98% der Säuren herausgeholt. Ähnlich gut gelingt die Extraktion von *Trichloressigsäure, Pikrinsäure, Fumarsäure* und *Maleinsäure*, ferner von *Protaktinium als Chlorokomplex* in mindestens 6n Salzsäure, von *Zirkonium aus 12n Salzsäure* und schließlich von *Polonium* mit 8,6 ml einer 5%igen Lösung von I in Chloroform aus 6n salzsaurer Lösung. — Die Methode ist grundsätzlich geeignet, Elemente, die Chlorokomplexe bilden, von anderen abzutrennen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1660—1662 (1957). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). G. Denk

Prüfung auf Anionen in der qualitativen Analyse. S. Arribas-Jimeno[1] berichtet über einfache (bekannte) Reaktionen, die den Nachweis von 27 Anionen in einer zur Analyse vorliegenden Lösung unter Verzicht auf einen Trennungsgang und auf schwer zugängliche Reagentien ermöglichen. Folgende Anionen (Reaktionen in Klammer) werden berücksichtigt: Carbonat (CO_2-Entwicklung, $BaCO_3$-Fällung), Silicat (Molybdänblau), Phosphat (Molybdänblau), Fluorid (Ätzprobe), Arsenat ($MgNH_4AsO_4$-Fällung), Arsenit (Überführen in Arsenat), Chromat (Perchromsäure), Cyanoferrat(III) und (II) (Turnbulls- bzw. Berlinerblau), Sulfid (Nitroprussidreaktion, PbS-Fällung), Sulfit (Nitroprussidreaktion), Thiosulfat ($AgNO_3$-Reaktion, Überführen in Sulfid mit Al-Metall in alkalischer Lösung), Thiocyanat [Eisen(III)-reaktion], Cyanid (Löslichkeit von CuS, Reaktion mit Pikrinsäure, Überführen in Thiocyanat), Oxalat (Calciumoxalatfällung), Borat (Säurebildung mit Glycerin, Methylboratbildung), Tartrat (Verkohlen, Bariumtartratfällung mit folgenden spez. Prüfungen im Niederschlag), Acetat [Überführen in Aceton über Ca-Acetat, Lanthan-Jodreaktion, Eisen(III)-reaktion], Sulfat ($BaSO_4$), Nitrit (Azofarbstoff, grüner Kupferkomplex), Jodat (Reduktion zu Jod), Jodid (Oxydation zu Jod), Bromat (Mn^{II}-Oxydation zu Mn^{III}, Reduktion zu Brom), Bromid (Oxydation zu Brom), Chlorid (Oxydation zu Chlor), Chlorat (Oxydation von Anilin, AgCl-Fällung), Nitrat (Brucinreaktion, Reduktion zu Nitrit). — Alle Reaktionen (und auch einzelne Vorprüfungsreaktionen) werden unter Berücksichtigung etwaiger Störungen durch andere anwesende Anionen genau beschrieben. In einer Tabelle sind die Anionen zusammengestellt, die nicht gleichzeitig nebeneinander in einer gelösten Probe vorkommen können.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 103—112, 145—160 (1957). Acad. San Alberto el Magno, del S. E. U. Irmgard Pfitzer

Ein neues Schema zur qualitativen Analyse der Anionen geben I. K. Taimni und M. Lal[1] an. Die Verff. stellen zunächst wie üblich den Sodaauszug her und versetzen ihn mit Gruppenreagentien wie bei der qualitativen Analyse der Kationen. Der Trennungsgang wird in einer Übersicht mitgeteilt und im zweiten Teil der Abhandlung in allen Einzelheiten besprochen. Bei dem Trennungsgang wird Gebrauch

gemacht von den unterschiedlichen Löslichkeiten der Pb-, Zn-, Cd-, Ag-, Mg-, Ba- und Ca-Salze der Anionen. Im ganzen werden etwa 50 ausschließlich anorganische Anionen berücksichtigt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 367—371, 372—378 (1957). Univ. Allahabad (Indien). KLAUS BRODERSEN

Möglichkeiten der Automatisierung bei der Betriebsanalyse liegen nach einem Bericht von H. FUHRMANN[1] dann vor, wenn wäßrige Lösungen colorimetrisch untersucht werden. Die Entnahme der Lösung kann automatisch in konstanten Zeitabschnitten erfolgen. Anschließend werden die Reagentien automatisch nach bestimmten Zeitabschnitten zugegeben, und nach beendeter Reaktion erfolgt die Auswertung, die registriert wird, im elektrischen Photometer. Es wird ein *Silicometer zur Bestimmung geringer Mengen SiO_2* im einzelnen beschrieben. Elektrischer und chemischer Teil der Apparatur sind weitgehend voneinander getrennt. Auch zur *Messung von Gasspuren* sind colorimetrisch arbeitende Geräte möglich.

[1] Chemiker-Ztg. **81**, 678—680 (1957). Hamburg. HILDEGARD PLUSKAL

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Die Submikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen mit nur 50 μg Einwaage beschreiben R. BELCHER, T. S. WEST und M. WILLIAMS[1]. Sie zersetzen die Substanz durch Erhitzen in einem verschlossenen Borsilicatröhrchen von 7 cm Länge, 13 mm äußerem und 11 mm innerem Durchmesser und titrieren das Ammoniak im p_H-Bereich 7,5—9,6 mit Natriumhypochloritlösung, die im Mikromaßstab schon von R. BELCHER und M. K. BHATTY[2] benutzt worden ist. Unter Verwendung von „Agla"-Mikrometerspritzen lassen sich die Lösungen auf 0,1 μl genau zugeben. Die Fehler der Bestimmung liegen innerhalb 0,3 %. Beleganalysen sind angegeben. — *Arbeitsweise.* Man gibt zur Probe 10 μl konz. Schwefelsäure und erhitzt das zugeschmolzene Röhrchen 30 min auf 420—430° C. Nach dem Abkühlen wird 5 min zentrifugiert und das Röhrchen durch Absprengen des oberen Endes geöffnet. Man erhitzt jetzt 5 min in einem Ofen auf 90° C, um das die Titration störende SO_2 zu vertreiben und läßt im Exsiccator abkühlen. Die Wandungen und die abgesprengte Kappe des Röhrchens werden sorgfältig mit insgesamt 1 ml Wasser gespült. Nach Zusatz von 1 Tropfen 2%iger Quecksilbersulfatlösung gibt man unter magnetischem Rühren schnell 2 n Natronlauge zu, bis eine weiße Trübung auftritt, dann wird langsam weiter zugegeben, bis die Fällung ausflockt. Mit 1 Tropfen 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und 2 Tropfen 30%iger Kaliumjodidlösung löst man die Fällung, fügt das 1,5fache der erforderlichen Menge 0,04 n Natriumhypochloritlösung hinzu und bringt für 5 min in einen Exsiccator. Man titriert nach Zusatz von 1 Tropfen 30%iger KJ-Lösung und 1 Tropfen 4 n Schwefelsäure mit 0,04 n Natriumthiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung, gibt wenig festen Thyoden-Indicator hinzu und titriert bis zur blauen Jodstärkefarbe. 1 μl 0,04 n NaOCl-Lösung entspricht 0,1868 μg N.

[1] J. chem. Soc. (London) **1957**, 4323—4328. Univ. Birmingham (England). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1183; vgl. diese Z. **153**, 286 (1957).
MARGOT ZIMMERMANN

Eine Methode zur direkten Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen ist nach I. SHEFT und J. J. KATZ[1] durch Erhitzen der organischen Probe mit BrF_2SbF_6 auf 500° C möglich. Hierbei wird die organische Substanz

durchgehend fluoriert und der gebundene Sauerstoff als Gas in Freiheit gesetzt, welches dann tensimetrisch bestimmt wird. Die Bestimmung ist quantitativ bei Alkoholen, aliphatischen und aromatischen Säuren, Äthern, Ketonen, Phenolen, Phosphatestern und Sulfonen. Die gefundenen Werte liegen innerhalb 0,2%. Nicht quantitativ erfaßbar sind solche N-Verbindungen, bei denen Sauerstoff direkt an Stickstoff gebunden ist. — *Herstellung von* BrF_2SbF_6. Das käufliche Bromtrifluorid wird durch Vakuumdestillation bei 250 Torr gereinigt, wobei eine Fraktion vom Siedepunkt 95° C in einem Nickeltiegel aufgefangen wird. Es genügt allerdings auch, das käufliche Präparat bei 20° C zu evakuieren, um flüchtige Verunreinigungen

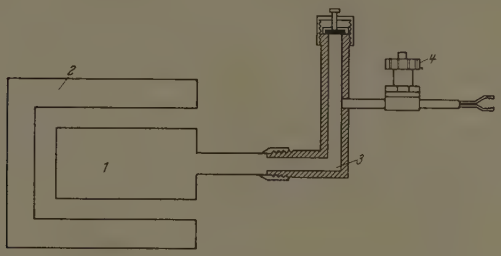

Abb. 1. Reaktionsgefäß zur Sauerstoffbestimmung nach SHEFT und KATZ

wie Brom und Fluorwasserstoff, zu beseitigen. In Bromtrifluorid wird nun soviel Antimonpentafluorid eingetragen, daß noch ein 10%iger molarer Überschuß an Bromtrifluorid bestehen bleibt. — Die *Apparatur* besteht aus einem Nickel-Reaktionsgefäß (vgl. Abb. 1), 3 Kühlfallen, einer Töplerpumpe und einem Manometer. Das Reaktionsgefäß (*1*) hat 6,5 cm Innendurchmesser und 10 cm Länge. Es ist von einem Heizkörper (*2*) umgeben und auf einer Schüttelvorrichtung montiert. An das Reaktionsgefäß ist ein gewinkeltes Ansatzstück (*3*) angesetzt, durch welches die Probe von oben her eingeführt werden kann. Am Ansatzstück befindet sich ein Ventil (*4*), um das Reaktionsgefäß vakuumdicht verschließen zu können. Das Reaktionsgefäß ist abnehmbar mit 3 Kühlfallen verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt sind. Sie dienen dazu, flüchtige Reaktionsprodukte, insbesondere Kohlenstofftetrafluorid, zu kondensieren. An die Kühlfallen ist eine Töplerpumpe angeschlossen, mit der die nichtkondensierbaren Gase, vor allem Sauerstoff, aus dem Reaktionsgefäß und den Kühlfallen abgepumpt und in eine geeichte Gaspipette übergeführt werden. Die Gaspipette ist mit Hähnen verschließbar und kann einerseits mit einem Differentialmanometer, andererseits zur Absorption des Sauerstoffs mit einem Kupferofen, der auf 200° C erhitzt wird, verbunden werden. — *Vorbereitung der Apparatur.* Man gibt 40—50 g Fluorierungsreagens in das Reaktionsgefäß und evakuiert. Nach Verschließen des Ventils erhitzt man 5 Std auf 500° C, läßt abkühlen, saugt die möglicherweise entstandenen Gase ab und spült mit reinem Stickstoff nach. — *Bestimmung.* Man gibt die Probe in das Reaktionsgefäß. Feste Proben werden in einem kleinen Becher aus Goldfolie hinzugefügt, flüssige Proben gibt man in eine Goldkapsel von 6,5 cm Länge und etwa 2,5 mm ⌀, biegt den oberen Rand um und schmelzt die Kapsel unter Wasserkühlung vakuumdicht zu. Nun evakuiert man und erhitzt wie vorher 5 Std auf 500° C. Nach dem Abkühlen schließt man das Reaktionsgefäß an die übrige Apparatur, die vorher evakuiert wurde, an, führt die nichtkondensierbaren Gase mittels der Töplerpumpe in die Gaspipette über und mißt den Druck der Gasprobe. Zur Ermittlung der Sauerstoffmenge pumpt man das Gasgemisch, das neben Sauerstoff noch kleine

Mengen an Kohlenstofftetrafluorid enthält, die durch die Kühlfallen nicht vollständig kondensiert worden sind, mit Hilfe der Töplerpumpe in den evakuierten Kupferofen. Nach Absorption des Sauerstoffs führt man die Gasprobe in die Gaspipette zurück und mißt den Druck des Restgases. Die Berechnung der Sauerstoffmenge erfolgt nach dem Boyleschen Gesetz aus dem bekannten Volumen der Gaspipette und aus der abgelesenen Druckdifferenz.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1322—1325 (1957). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). G. KAINZ

Selen in organischen Substanzen läßt sich nach A. KONDO[1] nach Aufschluß mit Natriumperoxyd gravimetrisch bestimmen. Hierzu wird die organische Probe (7 bis 15 mg) in einer Mikrobombe mit 0,5 g Natriumperoxyd aufgeschlossen. Die Aufschlußmasse wird in Wasser aufgenommen und das überschüssige Wasserstoffperoxyd durch Kochen mit einer Platinfolie zerstört. Dann wird mit konz. Salzsäure neutralisiert, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und die Lösung 3 bis 4 n an Salzsäure gemacht. Man fügt wäßrige Hydrazinlösung hinzu, um die gebildete selenige Säure als rotes Selen zu fällen. Durch über 30 min langes Kochen wird die Fällung in schwarzes Selen übergeführt. Nach Stehen über Nacht filtriert man durch einen Sintertiegel Nr. 4, trocknet und wägt. Die Fehler der Analyse liegen innerhalb $\pm 0{,}5\%$. Stickstoff, Schwefel und Halogene stören nicht.

[1] Jap. Analyst **6**, 583—585 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Inst. Techn., Tokyo (Japan). G. KAINZ

Chlor und Brom in organischen Verbindungen können nach W. SEAMAN, H. C. LAWRENCE und H. C. CRAIG[1] im festen Zustand durch *Röntgenabsorptionsanalyse* mittels der K-Strahlung von ^{55}Fe quantitativ bestimmt werden. Die Grundlagen des Verfahrens und die praktische und rechnerische Auswertung sind von H. K. HUGHES und J. W. WILCZEWSKI[2] für die Schwefelbestimmung in flüssigen Kohlenwasserstoffen schon früher beschrieben worden. Für die Untersuchung von festen Stoffen können einmal die Proben zu einer dünnen Scheibe gepreßt werden oder Aufschlämmungen in Nujol verwendet werden. Als Beispiel für die Preßtechnik (0,45 g, 18,9 mm Durchmesser) führen die Verff. die Chlorbestimmung in Dichlorindanthron, für in Nujol dispergierte Proben die Brombestimmung in Brombenzanthron an. Als Vergleichssubstanz dient in beiden Fällen Aluminium. Die erhaltenen Ergebnisse sind nach einer Untergrundkorrektur befriedigend. (Relative Standardabweichung für Chlor in gepreßten Proben 0,23%, für Brom in Nujol 0,45%.) Die Aufstellung der Eichkurven geschieht mit Proben bekannten Gehaltes, die chemisch analysiert worden sind.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1631—1632 (1957). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1889 (1954); vgl. diese Z. **148**, 437 (1956). H. SPECKER

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zum Aufspüren von Giftstoffen in der Luft* modifizieren H. HAGLUND und L. G. SILLÉN[1] bestehende Methoden auf einfache Handhabung hin. Sie blasen mit einer Fahrradluftpumpe die zu untersuchende Luft durch Röhrchen, in welchen sich mehrere Reaktionsschichten befinden. So können mehrere Giftstoffe gleichzeitig durch einschlägige Farbreaktionen angezeigt werden. Zur Luftprobeentnahme wählen die Verff. Röhrchen mit 100 mg Holzkohle, durch

welche die Luft geblasen wird (zehn Stöße mit der Fahrradpumpe ergeben etwa einen Liter). *Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Stickstoffdioxyd, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff* und *Kohlenmonoxyd* werden mit Wattestopfen in Verbindung mit Holzkohle in testbaren Mengen abgefangen. *Chlorwasserstoff* und *Blausäure* reagieren unter Umständen mit dem sorbierten Wasser der Holzkohle. Die Verwendung von Holzkohle hat gegenüber von Silicagel den Vorteil, daß sie besser sorbiert und sich leichter mit organischen Lösungsmitteln auswaschen läßt. Reaktionen auf einzelne Stoffe sind nicht angegeben, doch wird auf Möglichkeiten von Mikronachweisen mit einfachen Geräten hingewiesen.

[1] Svensk. Kem. Tidskr. **69**, 440—452 (1957). Res. Inst. Nat. Def., Sundbyberg, Royal Inst. Technol. Stockholm (Schweden). W. Grütz

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Phosphin in der Luft beschreiben J. P. Nelson und A. J. Milun[1]. Die zu untersuchende Luftprobe wird durch eine mit Silbernitratlösung imprägnierte Silicagelsäule geleitet. Bei Anwesenheit von Phosphin in der Luft tritt eine Schwarzfärbung auf. Die Länge der verfärbten Zone ist proportional dem Phosphingehalt. — *Ausführung.* 1,5 g Silbernitrat werden in 100 ml Wasser gelöst und in diese Lösung 76 g Silicagel eingetragen. Nach 15 min Rühren wird die Lösung dekantiert und das Silicagel 3 Std bei 90° C getrocknet. Ein Glasrohr von 17,5 cm Länge und 5 mm ⌀ wird auf 12,5 cm Länge mit dem vorbereiteten Silicagel gefüllt und mit Glaswolle verschlossen. Das Glasrohr wird in einem braunen Glasbehälter vor Lichteinwirkung geschützt. Die zu untersuchende Luft wird mit 1,3—1,4 l/min durch das Silicagel hindurchgeleitet, bis eine Farbzone von etwa 0,8 cm Länge entsteht. Die Zone wird genau vermessen und die Phosphinkonzentration einer Eichkurve entnommen. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich noch 10^{-5} Vol-% Phosphin mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmen. Störend wirken Arsin, Stibin und Schwefelwasserstoff.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1665—1666 (1957). General Mills, Inc. Minneapolis 13, Minn. (USA). H. Zimmer

Spuren Lindan in der Luft bestimmen P. E. Braid und J. le Boeuf[1] durch Infrarotspektrophotometrie. — *Ausführung.* 1,4 m^3 Luft mit 0,05—5 mg Lindan werden mit einer Geschwindigkeit von etwa 28 l/min durch eine Säule von (80 bis 200 mesh) Absorptions-Aluminiumoxyd (Fisher Scientific Co.) (2,5 cm Durchmesser und 2,5 cm Länge) gesaugt. Das adsorbierte Lindan wird herausgelöst, indem man 4× je 25 ml 90° C heißes Isooctan durch die Säule gießt. Die Extrakte werden in einem 125 ml-Rundkolben gesammelt, vermittels eines trocknen Luftstromes bei 35° C bis auf etwas weniger als 0,5 ml eingeengt und auf genau 0,5 ml gebracht. Von den 3 charakteristischen Absorptionsmaxima bei 845, 698 und 685 cm^{-1} wird das letztgenannte benutzt. Für die Analyse von Proben mit weniger als 0,05% empfiehlt sich eine Differentalmethode[2]. Hierbei werden die Abstände zweier benachbarter, aber auf entgegengesetzten Seiten der Grundlinie (base line) liegender Gipfel benutzt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1625—1627 (1957). Dep. Nat. Health Welfare, Ottawa (Canada). — [2] Robinson, D. Z.: Analyt. Chemistry **24**, 619 (1952); vgl. diese Z. **141**, 119 (1954). W. Fischer

Bei der Analyse von Stadtgas, von Crack-Gasen und von Gemischen einfacher Aromaten *(Benzol, Toluol, Xylol)* mit Hilfe einer selbstgebauten gaschromatographischen Apparatur erreichen T. Fukuda, H. Omori und T. Kusama[1] eine Genauigkeit von maximal $\pm 1\%$. Die gemeinsam mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (2 Pt-Drähte von 0,05 mm ⌀ und etwa 15 cm Länge) in einer temperierbaren Glasapparatur (Dampfmantel) bei 20° C bzw. 100° C mit Stickstoff oder

Wasserstoff als Trägergas betriebenen verschieden langen Kolonnen (2 m bis 0,40 m) enthalten als stationäre Phase Aktivkohle (Tsurumi-coal G. V. Nr. 31153) oder Trikresylphosphat auf Kieselgur (Gewichtsverh. 4:6). Einige Chromatogramme (Stadtgas: O_2, CO, CH_4, CO_2, H_2; Crackgas: O_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_3H_6) und ein tabellarischer Vergleich chromatographisch und auf klassischem Wege gewonnene Gasanalysenwerte zeigen die Leistungen der Apparatur.

[1] Jap. Analyst **6**, 647—650 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Yokohama (Japan). H. Hartkamp

Wasseruntersuchung. Das *Joint A. B. C. M.-S. A. C. Committee*[1] für die Methoden zur Analyse von industriellen Abwässern berichtet im Rahmen seiner Veröffentlichungen[2] über die *Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauches.* Die bekannten Verfahren werden besprochen, die Störungsmöglichkeiten behandelt, im Anschluß daran werden ausführliche Arbeitsvorschriften für folgende Verfahren gegeben: Oxydationsverfahren mit Dichromat bzw. Permanganat, Bestimmung des gelösten Sauerstoffs nach Winkler, insbesondere in Anwesenheit von störenden Stoffen, Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs mit Hilfe der Verdünnungs- und der manometrischen Methode.

[1] Analyst **82**, 683—708 (1957). A. B. C. M.-S. A. C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents. — [2] Vgl. diese Z. **161**, 382 (1958), wo auf frühere Veröffentlichungen hingewiesen ist. Klaus Brodersen

Über die Bestimmung geringer Kohlendioxydmengen in Wässern berichten P. P. Jennings und E. M. Osborn[1]. Die zu untersuchende Probe, z. B. *Kesselspeisewasser,* wird angesäuert und das Kohlendioxyd in 0,01 n Natronlauge absorbiert. Die unverbrauchte Lauge wird stufenweise unter p_H-Kontrolle mit 0,01 n Schwefelsäure zurücktitriert. — *Ausführung.* Die in einem 10 l fassenden Aspirator sich befindende Wasserprobe wird mit 50 ml Schwefelsäure (1+1) angesäuert und das entweichende Kohlendioxyd mittels eines CO_2-freien Luftstromes in eine Titrationsvorlage geleitet. Die Vorlage wird mit 100 ml Wasser, dem 2—3 ml 0,01 n H_2SO_4 zugesetzt sind, beschickt und 5—10 min mit CO_2-freier Luft durchgespült. Nach dem Zusatz von 1 ml 0,1 n Natronlauge kann das CO_2-haltige Luftgemisch aus dem Aspirator eingeleitet werden. Die Rücktitration erfolgt mit 0,01 n H_2SO_4 aus einer Bürette, die, kombiniert mit einem Glas/Kalomelelektrodensystem, mit der Titrationsvorlage ein geschlossenes System bildet. Es wird vorsichtig auf p_H 8,3 titriert und dann unter Durchleiten eines CO_2-freien Luftstromes zur vollständigen Zersetzung des gebildeten Hydrogencarbonates auf p_H 5,0 weitertitriert. Außerdem ist ein Blindversuch mit CO_2-freiem Wasser vorzunehmen. Beleganalysen zeigen, daß man 0,01—0,1 mg CO_2/l mit einem Fehler von etwa $\pm 2\%$ bestimmen kann. Das Original enthält ausführliche apparative Einzelheiten.

[1] Analyst **82**, 671—676 (1957). Skelton Grange Power Station, Leeds (England).

Eine modifizierte Radiumbestimmungsmethode in natürlichen Wässern beschreiben F. B. Barker und L. L. Thatcher[1]. In der zu untersuchenden Wasserprobe wird das Radium als Sulfat an Bariumsulfat als Spurenfänger gefällt und die Aktivität des Niederschlages nach Filtration durch ein Molekular-Membranfilter gemessen. — *Ausführung.* Die Wasserprobe, deren Calciumgehalt unter 350 mg liegen soll, wird auf 1000 ml verdünnt und mit Salzsäure auf einen p_H-Wert von ~ 3 gebracht. Gleichzeitig werden ein Blindansatz mit dest. Wasser und 2 Standards mit $1 \cdot 10^{-12}$ g Ra-226 und $5 \cdot 10^{-12}$ g Ra-226 der gleichen Behandlung unterzogen. Die Proben werden erwärmt und mit 3 ml Bariumchloridlösung (2,5 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ werden in

Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt) versetzt. Unter starkem Rühren werden 15 ml Ammoniumsulfatlösung (400 g im Liter) zugegeben. Der Niederschlag wird nach 4 Std durch ein Membranfilter filtriert und mit Schwefelsäure (1+200), die 0,15 g Aerosol OT je Liter enthält, ausgewaschen. Der Niederschlag wird getrocknet und nach 10—12 Tagen die Aktivität mit einem α-Scintillationszähler gemessen. Radiummengen unter 0,1 μμc können mit einer Zählzeit von 1 Std genügend genau erfaßt werden. Der Radiumgehalt wird aus dem Vergleich mit den Standardproben erhalten.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1573—1575 (1957). Geolog. Survey, Washington, D.C. und Denver, Colo. (USA).

Zur Uranbestimmung in natürlichen Wässern schlagen L. L. THATCHER und F. B. BARKER[1] ein fluorescenzanalytisches Verfahren vor. Die zu untersuchende Wasserprobe wird eingedampft, der Rückstand in ein Alkalicarbonatgemisch mit hohem Reflexionsvermögen eingeschmolzen, zu einer Scheibe gepreßt und die Fluorescenz bei 360 mμ in einem für Reflexionsmessungen eingerichteten Fluorescenzphotometer gemessen. — *Ausführung.* 10 ml Wasserprobe werden in einer Platinschale mit der Infrarotlampe eingedampft. (Gleichzeitig wird eine Vergleichslösung mit 0,10 μg Uran angesetzt.) Der Rückstand wird mit 3,0 g Carbonatgemisch (s. unten) versetzt, im Muffelofen erhitzt und die Schmelze mechanisch gut durchgemischt. Die Temperatur soll nicht über 650° C ansteigen. Die Schmelze wird mindestens 30 min im Exsiccator gekühlt, und wird dann mit dem Standard und einem Blindansatz gemessen. Der Urangehalt wird einer Eichkurve entnommen. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode hängt weitestgehend von der Herstellung der Schmelze ab. Nach dieser Methode lassen sich 10 μg Uran im Liter Wasser bestimmen. Eingehende Untersuchungen über die Fixierung des Urans im Wasser zeigten, daß in Gegenwart von Hydrogencarbonation die Uranadsorption an Wasserverunreinigungen bzw. an den Gefäßmaterialien stark herabgesetzt wird. — *Carbonatgemisch.* 9 Teile Na-Fluorid, 45,5 Teile Na-Carbonat und 45,5 Teile K-Carbonat werden im Platintiegel geschmolzen, gut gemischt und nach dem Erkalten zu einem feinen Pulver vermahlen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1575—1578 (1957). U. S. Geol. Survey, Washington, D. C. und Denver, Colo (USA). H. ZIMMER

Zur Fluoridbestimmung in natürlichen Wässern hat L. L. THATCHER[1] die *Zirkonium-Eriochromcyanin R-Methode*[2] modifiziert. Neben der Stabilisierung der Reagenslösung ist dem Verf. auch die Ausschaltung der Störung durch oxydierende Stoffe, die Ausdehnung des bestimmbaren Fluoridkonzentrationsbereiches auf 3 ppm, Erweiterung der Phosphattoleranzmenge (12—15 ppm PO_4^{3-} sind noch zulässig) sowie die Ausschaltung der Sulfatstörung durch Fällung gelungen. — *Ausführung.* Man bringt die bis zu 0,03 mg Fluorid enthaltende Probelösung von 10 ml in einen 50 ml-Meßzylinder, versetzt mit einigen mg Thiosemicarbazid und 25 ml Indicatorlösung (siehe unten) und filtriert eine etwa entstandene Sulfatfällung ab. Nach dem Stehen über Nacht photometriert man bei 540 mμ in 40 mm-Zellen. — *Indicatorlösung.* Man löst 1,8 g Eriochromcyanin R in 200 ml dest. Wasser. 20 ml dieser Lösung werden zu 500 ml Wasser gegeben und unter Rühren mit 10 ml einer Zirkonylnitratlösung versetzt. (Die Zirkonylnitratlösung wird durch Lösen von 0,40 g Zirkonylnitratdihydrat in 100 ml konz. Salzsäure und Verdünnen auf 200 ml hergestellt.) Man fügt anschließend 75 ml konz. Salzsäure (D 1,18) und 4 g Bariumchlorid zu und verdünnt auf 1 l. Diese Lösung ist 4—6 Monate stabil.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1709—1712 (1957). Geolog. Survey, Washington. D.C. (USA). — [2] MEGREGIAN, S.: Analyt. Chemistry **26**, 1161 (1954); vgl. diese Z. **154**, 284 (1957). KLAUS BRODERSEN

Zur indirekten Bestimmung von Lithiumcarbid in metallischem Lithium benutzen T. W. Gilbert jr., A. S. Meyer jr. und J. C. White[1] die UV-Absorption des Silber-Acetylen-Perchlorat-Komplexes bei 296,7 mμ bzw. 313,2 mμ in Silberperchloratlösungen höherer Konzentrationen. Nach einer eingehenden Diskussion über die Zusammensetzung des Komplexes, Reagentien und Aufstellung der Eichkurven geben die Verff. folgende *Arbeitsvorschrift* an: Etwa 2,5 g der Probe werden in einer Glasampulle eingewogen, evakuiert, zugeschmolzen und in das Reaktionsgefäß gegeben, das 200 ml Wasser enthält. Das Reaktionsgefäß ist eine Stahlbombe von 500 ml Inhalt mit zwei durch Ventile verschließbaren Ansätzen. Durch den einen Ansatz wird ein Einleitungsrohr für Argon geführt, durch den anderen strömt das entwickelte Acetylen in die Absorptionsgefäße. Nun wird im abgeschlossenen Reaktionsgefäß die Ampulle durch Umschütteln zerschlagen und nach Beendigung der Reaktion das Ventil zu den Absorptionsgefäßen geöffnet. Die erste Waschflasche enthält zur Absorption des entstehenden Ammoniaks aus dem vorhandenen Nitrid 100 ml 4%ige Borsäure, die drei anschließenden kleineren Waschflaschen je 5 ml 1,5 m Silberperchloratlösung von 0° C (Eisbad). Dann wird nach 15 min mit Argon (150—200 ml/min) durchgespült und das Ammoniak aus der ersten Waschflasche in bekannter Weise direkt mit Neßler-Reagens bestimmt. Die drei Adsorptionsflaschen für Acetylen werden mit einem Gummistopfen verschlossen, 10 min im Dampfbad erhitzt und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Nach Einstellen des Temperaturgleichgewichtes im Thermostaten (25 $\pm$ 0,2° C) wird die Extinktion in 1 cm-Küvetten gegen 1,5 m Silberperchloratlösung gemessen. Das Beersche Gesetz ist bei beiden Wellenlängen (296,7 und 313,2 mμ) erfüllt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1627—1630 (1957). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

H. Specker

Zur Analyse von Silberloten benutzt E. Jackson[1] ein Verfahren der *Ionenaustauschchromatographie*. Cadmium wird durch einen Kationenaustauscher und Kupfer sowie Zink durch einen Anionenaustauscher abgetrennt, während Silber vor der Austauschertrennung als Chlorid gefällt wird. Die untersuchten Lote enthalten etwa 20—40% Silber, 20—45% Kupfer, 4—25% Cadmium und 20—30% Zink. — *Vorschrift.* Aus der Lösung von 0,5 g Lot in 3 ml Salpetersäure (1:1), die auf etwa 125 ml verdünnt wird, fällt man das Silberchlorid mit 10 ml Salzsäure (1:9) aus, filtriert, wäscht und bestimmt das *Silber* nach einer Standardmethode. Das Filtrat und das Waschwasser gibt man auf eine Säule (1,6$\times$35 cm) mit Zeo-Karb 225 in H-Form, läßt die Lösung durchlaufen und wäscht die Säule mit 150 ml Wasser nach. Durchlauf und Waschwasser werden verworfen. Das Cadmium wird mit 700 ml 0,56 n Salzsäure (bei mehr als 20% Cadmium mit 600 ml 0,66 n Salzsäure) eluiert. Wenn die ersten 50 ml des Eluates gesammelt sind, unterbricht man das Eluieren für 15 min und setzt es dann mit einer Geschwindigkeit von 3—4 ml/min fort. Nach dem Eindampfen des Eluates zur Trockene und Auflösen des Rückstandes in 10 ml Salpetersäure (1:49) bestimmt man das *Cadmium* mit ÄDTA. Nun schließt man an den Auslauf der Kationenaustauschersäule eine solche (1,6$\times$18 cm) mit einem Anionenaustauscher (Amberlite IRA 400 in Chloridform) an und eluiert mit 350 ml 2 n Salzsäure. Wiederum nach Durchlaufen von 50 ml Lösung wird das Eluieren für 15 min unterbrochen und dann mit gleicher Geschwindigkeit wie oben fortgesetzt. Nun werden beide Säulen mit 250 ml n Salzsäure weiter eluiert. In diesen Eluaten findet sich das *Kupfer*, das in üblicher Weise elektrolytisch bestimmt wird (Eisen, Aluminium, Mangan und Nickel werden, falls vorhanden — zusammen mit dem Kupfer eluiert und können im Filtrat der Kupferelektrolyse bestimmt werden). Aus der nun abgenommenen Anionenaustauschersäule wird das *Zink* durch 300 ml 1 n

Salpetersäure in der zuvor beschriebenen Weise eluiert und mittels ÄDTA bestimmt. Das einfach und schnell durchführbare Verfahren liefert gute Werte.

[1] Metallurgia (Manchester) **56**, 307—309 (1957). The Sheffield Smelting Co., Ltd. (England). R. KLEMENT

Bestimmung von Mikromengen an Blei in metallischem Indium. A. I. VOLKOVA und N. N. ZACHAROVA[1] reichern das Blei zunächst durch Fällung von $PbCrO_4$ auf $BaCrO_4$ als Kollektor an. Zwecks völliger Abtrennung des Indiums wird die Fällung wiederholt. Das Pb wird schließlich mit Dithizon bei p_H 8—8,5 durch Extraktionstitration bestimmt. Bei einer Empfindlichkeit von 3—5 μg Pb dauert die Bestimmung 5 Std. — *Ausführung.* Man löst 0,1 g Indiummetall unter schwachem Erwärmen in 5 ml Salpetersäure (1:1) und verdünnt nach dem Abkühlen auf 50 ml. 10 ml dieser Lösung neutralisiert man mit Ammoniak (1:1) bis zur Trübung (In-Hydroxyd), versetzt mit 5 ml Eisessig und 0,5 ml 5%iger Kaliumdichromatlösung, erhitzt zum Sieden und fügt 3—4 Tropfen gesättigte $BaCl_2$-Lösung zu; nach 30—40 min Stehen an warmem Ort wird filtriert. Man wäscht mit heißer Essigsäure (1:1) und Wasser (ein wenig mit Essigsäure angesäuert), löst den Niederschlag auf dem Filter in 2 ml Salzsäure (1:1), wäscht mit heißem Wasser 2—3mal nach und neutralisiert mit gesättigter Na-Acetatlösung bis zum Auftreten einer Trübung (bleibt die Trübung aus, so wird mit 1—2 Tropfen 5%iger Dichromatlösung nachgeholfen). Die Chromate (Ba + Pb) werden nach dem Absitzen filtriert, gewaschen und in 3 ml Salzsäure (1:1) gelöst. Dann werden frische 2%ige Ascorbinsäurelösung bis zur Reduktion des Chromats (und noch 1—2 Tropfen Überschuß), ferner 5 ml gesättigte Na-Citratlösung (zwecks Bindung von In-Spuren) zugesetzt. Nach 3 bis 10 min läßt man im Scheidetrichter Ammoniak (1:1) bis zur Rotfärbung von zugesetztem Phenolphthaleinindicator zufließen und führt anschließend die Extraktionstitration mit Dithizon durch (aus dem Volumen der Dithizonlösung wird die Pb-Menge berechnet). Reagentienblindwerte sind parallel festzustellen.

[1] Ukrain. chim. Ž. **23**, H. 4, 530—532 (1957) [Russisch]. Inst. f. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UkrSSR. A. v. WILPERT

Zur Bestimmung von Bor in Titanlegierungen trennen E. G. NEWSTEAD und J. E. GULBIERZ[1] in saurer Lösung das Titan als Peroxykomplex quantitativ an einem Kationenaustauscher vom Sulfonsäuretyp ab und bestimmen im Eluat Borgehalte bis herab zu 0,017% mit Hilfe der von E. A. JOHNSON und M. J. TOOGOOD[2] entwickelten Chinalizarin-Wassertitration. — *Arbeitsweise.* 2 g Probe werden mit 40—45 ml 6 n Salzsäure bis zur vollständigen Lösung am Rückflußkühler erhitzt. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, entfernt den Kühler und versetzt die Lösung tropfenweise mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung, bis sich die Farbe von tiefviolett nach graugrün ändert. Dann gibt man tropfenweise 10%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, bis die Lösung gelb geworden ist. Nach Versetzen mit 10 ml frisch bereiteter Eisen(II)-sulfatlösung (7 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 250 ml Wasser) erhitzt man bis zum Auftreten einer strohähnlichen Farbe am Rückfluß (etwa 30 min). Man verdünnt mit Wasser zu 200 ml, läßt die Lösung durch eine mit 100—200 ml 4 n Salzsäure frisch aktivierte Austauschersäule von 80 g Dowex 50-X 8 (50 bis 100 mesh) laufen (Geschwindigkeit 2—3 ml/min) und wäscht mit 200 ml Wasser nach (3—4 ml/min). Eluat und Waschwasser werden vereinigt und das Volumen genau gemessen. 1,0 ml dieser Lösung wird in einem Borsilicatröhrchen (150×15 mm) mit 10,0 ml Chinalizarinlösung (0,001%ig in Schwefelsäure [D 1,84]) versetzt, gekühlt, umgeschüttelt und in der nachstehend beschriebenen Weise mit Wasser titriert. — *Aufstellung der Eichkurve.* Aus einer Standard-Borsäurelösung (1 ml = 1 mg B) stellt man durch Verdünnen eine Reihe von Lösungen

her, die 1—30 μg B/ml enthalten. 1,0 ml dieser Lösung wird im Borsilicatröhrchen mit 10,0 ml Chinalizarinlösung versetzt, gekühlt und nach dem Mischen aus einer Mikrobürette solange mit Wasser titriert, bis die gleiche Farbe erreicht ist, welche ein Blindwert aus 1,0 ml Wasser und 10,0 ml Chinalizarinlösung aufweist. Die Borkonzentration in Mikrogrammen wird gegen den dekadischen Logarithmus der zur Titration verbrauchten Milliliter Wasser aufgetragen. — Die Farbbeurteilung von Probe und Eichlösungen muß unter gleichen Lichtbedingungen gegen einen weißen Hintergrund vorgenommen werden. Vanadium ist auch in 10fachem Überschuß auf die Farbreaktion mit Chinalizarin ohne Einfluß, erschwert jedoch bei der Oxydation mit 10%iger Wasserstoffperoxydlösung etwas den Umschlag nach Gelb. Nitrat und Fluorid sollen nicht zugegen sein. Die angeführten Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit der spektralanalytischen Bestimmung. — Der zur Analyse benutzte Austauscher wird durch Auswaschen mit 0,5 m Oxalsäurelösung wieder von Titan befreit und in üblicher Weise mit 4 n Salzsäure regeneriert.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1673—1674 (1957). Samuel Feltman Ammunition Labs., Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA). — [2] Analyst **79**, 493 (1954).

H. Garschagen

Zur maßanalytischen Bestimmung von Zinn in Titan und Titanlegierungen beschreiben H. J. G. Challis und J. T. Jones[1] eine Methode, die auf der Reduktion des Zinns mit Natriumhypophosphit und der anschließenden jodometrischen Titration beruht. Titan und die üblicherweise vorkommenden Legierungselemente sind ohne störenden Einfluß auf die Bestimmung. Während Zinngehalte $> 0{,}2\%$ unmittelbar bestimmt werden können (Zeitbedarf etwa 30 min), wird bei kleineren Mengen eine Anreicherung zweckmäßig dadurch vorgenommen, daß nach dem Lösen einer größeren Probenmenge das Zinn als Sulfid bei Gegenwart von Cadmium als Träger abgetrennt wird. Auf diese Weise lassen sich noch Zinngehalte von 0,002% erfassen. Bei Zinngehalten von 1—10% haben Beimengungen von bis zu 30% Aluminium, Chrom, Vanadium, Molybdän oder 4% Wolfram keinen Einfluß auf die Zinnbestimmung. 5% Kupfer bewirken einen Fehler von +3,3% (rel.) bei einem Zinngehalt von 10%. — *Arbeitsweise bei Zinngehalten $> 0{,}2\%$.* Bei Zinngehalten von 0,2—0,5% werden 0,5 g, sonst 0,2 g Späne in 30 ml Schwefelsäure (1+4) unter gelindem Erwärmen und Ersetzen des verdampfenden Wassers gelöst. Bei Nachlassen der Reaktion kühlt man ab, oxydiert tropfenweise mit Salpetersäure (D 1,42) in geringem Überschuß, erhitzt bis zur vollständigen Lösung, engt anschließend bis zum Rauchen der Schwefelsäure ein und verdünnt nach dem Abkühlen in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml Wasser. [Bei feinen Bohrspänen kann man auch direkt in 50 ml Salzsäure (D 1,18) lösen, wenn man dafür sorgt, daß keine Salzsäure verdampft.] Man versetzt mit 50 ml Salzsäure (D 1,18), 1 ml gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung und 5 g Natriumhypophosphit. Nach Verschließen mit einem Gummistopfen, dessen Ableitungsrohr in eine Natriumhydrogencarbonatlösung (40 g/100 ml) eintaucht, erhitzt man vorsichtig 15 min zum Sieden. Nach dem Abkühlen gibt man 2 g Kaliumjodid und 5 ml frisch bereitete Stärkelösung zu und titriert mit 0,02 n Kaliumjodatlösung (0,7134 g Kaliumjodat und 10 g Kaliumjodid werden in Wasser gelöst, mit 25 ml etwa 0,05 n Natronlauge versetzt und zu 1000 ml verdünnt. Die Einstellung erfolgt gegen reinstes Zinn unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift) bis zur Blaufärbung. — *Arbeitsweise bei Zinngehalten $< 0{,}2\%$.* 0,5 g (bzw. 1 g; 2 g; 5 g; 10 g) Späne bei Zinngehalten von 0,05—0,2% (bzw. 0,02—0,05%; 0,005—0,02%; $< 0{,}005\%$) werden in 50 ml (bzw. 100 ml; 200 ml; 300 ml) Schwefelsäure (1+4) unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Man oxydiert mit Salpetersäure (D 1,42) und kocht noch 2—3 min zur Zerstörung der nitrosen Gase und vollständigen

Lösung des Zinns. Nach Verdünnen zu 300 ml gibt man 2 ml Cadmiumsulfatlösung (10 g $CdSO_4 \cdot {}^3/_8\, H_2O$ in 100 ml Wasser) sowie 5 g Ammoniumcitrat (10 g für eine Einwaage von 10 g) hinzu, neutralisiert mit Ammoniak (1+1) gegen Methylrot, säuert mit 10 ml Schwefelsäure (1+1) an und verdünnt zu 400 ml. Nach Erwärmen auf 80° C leitet man 30 min Schwefelwasserstoff ein, läßt nach Absetzen des Niederschlages mindestens 4 Std bei Zimmertemperatur stehen, filtriert anschließend und wäscht einmal mit kaltem schwefelstoffhaltigem Wasser aus. Wenn der Kupfergehalt der Probe voraussichtlich nicht mehr als die Hälfte des Zinngehaltes ausmacht, löst man den Niederschlag in 50 ml warmer Salzsäure (D 1,18), wäscht das Filter mit 50 ml Wasser nach, versetzt mit 1 ml Titan(IV)-sulfatlösung (0,5 g zinnfreies Titan werden in 30 ml Schwefelsäure (1+1) gelöst und mit Wasser zu 50 ml verdünnt), 1 ml Quecksilber(II)-chloridlösung und 5 g Natriumhypophosphit. Man reduziert in der oben beschriebenen Weise und titriert mit 0,005 n Kaliumjodatlösung. — Bei Anwesenheit größerer Kupfermengen behandelt man den Sulfidniederschlag auf dem Filter mit 10 ml warmer Ammoniumsulfidlösung (1+1), wäscht mit 50 ml schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nach und verfährt mit dem Filtrat nach Zugabe von 50 ml Salzsäure (D 1,18) wie bei kupferfreiem Material weiter.

[1] Analyst 82, 658—663 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Schwefel in Titan und Titanlegierungen empfehlen M. Codell, G. Norwitz und Ch. Clemency[1] nach Überprüfung verschiedener Methoden das Lösen des Materials in Salzsäure-Flußsäure, Absorption des entstandenen Schwefelwasserstoffs in ammoniakalischer Cadmiumchloridlösung und

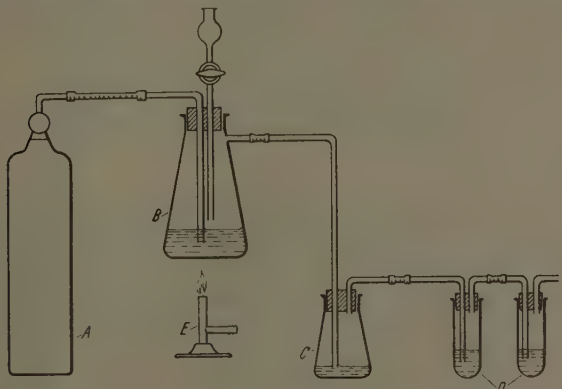

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Schwefel in Titan nach Codell, Norwitz und Clemency. *A* Heliumbombe; *B* Zersetzungsgefäß (500 ml) mit Einleitungsrohr, Tropftrichter und Ableitungsrohr; *C* Erlenmeyer-Kolben (200 ml) zur Absorption von Salzsäuredämpfen; *D* Gefäße (50 ml) zur Absorption von Schwefelwasserstoff; *E* Bunsenbrenner

anschließende jodometrische Titration. Kupfer, Zinn und Molybdän sind ohne Einfluß auf die Bestimmung; Selen und Arsen rufen Störungen hervor, dürften jedoch in Titan- und Titanlegierungen üblicherweise nicht vorhanden sein. Die Möglichkeit einer Bildung von Dimethylsulfid bei Anwesenheit größerer Mengen Kohlenstoff wird nicht untersucht. — *Arbeitsweise.* Man beschickt den Kolben *C* (vgl. Abb. 1) mit 25 ml Wasser, die beiden Absorptionsröhrchen *D* mit je 15 ml

Wasser und 15 ml ammoniakalischer Cadmiumchloridlösung (20 g $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ werden in 1750 ml Wasser gelöst und mit 500 ml Ammoniak versetzt). 5 g Probe (2 g; 1 g) bei Gehalten von 0—0,2% Schwefel (0,2—0,5%; 0,5—1%) werden unter langsamen Durchleiten von Helium in dem Zersetzungsgefäß *B* durch den Tropftrichter mit einer Mischung von 80 ml Salzsäure, 5 ml Flußsäure und 10 ml Wasser versetzt. Bei Nachlassen der Reaktion erhöht man die Gasgeschwindigkeit und erhitzt bis zum vollständigen Lösen der Probe. (Ist das Material nicht ganz säurelöslich, so muß der verbleibende Rückstand mit Natriumperoxyd aufgeschlossen und in bekannter Weise mit Bariumchlorid auf Sulfat geprüft werden.) Man leitet noch eine Weile Helium durch, spült den Inhalt der beiden Absorptionsgefäße *D* in ein 300 ml fassendes Becherglas über und verdünnt zu 200 ml mit Wasser. Nach Zugabe von 50 ml Salzsäure (1:1) und 5 ml Stärkelösung (eine Aufschlämmung von 5 g Stärke in 15 ml Wasser wird in 500 ml kochendes Wasser eingerührt und nach dem Erkalten mit 25 g Kaliumjodid versetzt) titriert man mit 0,03 n Kaliumjodatlösung bis zum Auftreten einer Blaufärbung. — Nach den Beleganalysen können Gehalte von 0,05—1,00% Schwefel mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 1,5% (relativ) bestimmt werden. — Für sehr kleine Schwefelmengen erscheint es zweckmäßig, den gebildeten Schwefelwasserstoff in Ammoniak aufzufangen und nach Umsetzung mit Bleicitrat colorimetrisch als Bleisulfid zu bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1496—1499 (1957). Pitman-Dunn Labs., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA). H. Garschagen

Eisen, Stahl. *Zur Mikrobestimmung geringer Mengen Kohlenstoff (< 0,1%) in Eisen, Stahl und Eisenlegierungen* verbessern H. Gotō, T. Watanabe und K. Suzuki[1] die von W. G. Smiley[2] sowie B. D. Holt[3] beschriebene Apparatur. Der Zeitbedarf für die Methode, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der gravimetrischen Bestimmung stehen, beträgt 24—26 min.

[1] Jap. Analyst **6**, 650—654 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Res. Inst. Iron, Steel a. Other Metals, Tôhoku Univ. (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1098 (1955); vgl. diese Z. **150**, 458 (1956). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1500 (1955); vgl. diese Z. **152**, 230 (1956). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Molybdän in Stählen benutzen F. Bermejo-Martínez und A. Prieto Bouza[1] die Farbreaktion von Mo^V mit Thiocyanat. Die störenden Elemente V, Co, Ni und Cr werden mit ÄDTA, Ti wird mit NaF maskiert. Der Cu-Gehalt soll unter 5%, der W-Gehalt unter 1% liegen. — *Ausführung.* 0,1 g Probe werden mit 5 ml konz. Salzsäure und 0,05 g $KClO_3$ aufgeschlossen, anschließend wird in der Platinschale mit Fluß- und Schwefelsäure das Si abgeraucht. Der Rückstand wird in 5 ml konz. Salzsäure aufgenommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml der Lösung werden mit konz. Ammoniak neutralisiert und mit 10 ml 6,5 n Salzsäure versetzt. Man verdünnt mit Wasser, gibt 5 ml einer 5%igen NaF-Lösung und eine ausreichende Menge ÄDTA (0,19 g ÄDTA je Milliäquivalent der störenden Metalle) zu. Es wird 10 min erwärmt, und nach dem Abkühlen auf 45 ml verdünnt. Dann gibt man 3 ml einer Mischung aus CCl_4 und Amylalkohol (1+1) zu, schüttelt aus und verwirft das Lösungsmittel. Es werden 1 ml 40%ige Kaliumthiocyanatlösung und 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (40 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 20 ml 6,5 n Salzsäure in 100 ml) unter Umschütteln zugesetzt. Dann extrahiert man mit 5 ml des organischen Lösungsmittels und mißt die Extinktion der organischen Phase mit einem blauen Filter bei 465 mμ. Ein Blindversuch wird entsprechend ausgeführt.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 138—142 (1957). Univ. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

G. M. Ganzburg und R. Je. Dlugač ersetzen bei der *Mangan- und Chrombestimmung im Stahl* den üblichen Silberkatalysator durch einen *Kobalt-Kupfer-Nickelkatalysator* in Form des Lösungsgemisches von 0,25% $CoSO_4$, 0,4% $NiSO_4$ und 1% $CuSO_4$. — *Ausführung. 1.* Man löst 0,2 g *Hochchromstahl* in 40 ml Schwefelsäure (1:3, zur Beschleunigung der Analyse soll das Verdünnen während des Auflösens erfolgen), gibt einige Tropfen Salpetersäure zu und entfernt die Stickstoffoxyde durch Sieden. Man setzt 100 ml heißer Katalysatorlösung hinzu, kocht auf und setzt allmählich 40 ml 25%ige Ammoniumpersulfatlösung hinzu; der Überschuß des Persulfats wird durch Sieden zersetzt. Nach dem Abkühlen füllt man auf 200 ml auf, entnimmt 50 ml und titriert MnO_4^- mit Arsenit- oder Thiosulfatlösung nach dem Verfahren der photocolorimetrischen Titration von M. S. Gauchman, B. E. Reznik und G. M. Ganzburg[2] bis zum Stillstand des Galvanometerzeigers. Als Lichtfilter dient entweder ein Glasfilter mit Schwerpunkt bei etwa 530 mμ oder ein entsprechendes flüssiges Filter (30 ml 0,07 n $CuCl_2$ + 10 ml konz. Salzsäure). Nach der Reduktion des Mangans titriert man das Chrom mit Mohrscher Salzlösung und Phenylanthranilsäure als Indicator bis zum scharfen Zeigersprung[2]. — *2. Chromnickelstahl.* 1 g Stahl wird wie oben aufgelöst, dann versetzt man mit dem Katalysator, ferner siedend mit 20 ml 25%iger NH_4-Persulfatlösung, dessen Überschuß fortgekocht wird. Nach dem Abkühlen titriert man das Mangan visuell mit Thiosulfatlösung bis zum Farbübergang von Violett nach Gelbgrün. Dann setzt man 5 bis 6 Tropfen Phenylanthranilsäurelösung zu und titriert das Chrom mit 0,1 n Mohrscher Salzlösung bis zum Farbübergang von Kirschrot nach Grün. — *3. Kohlenstoffstahl.* 0,2 g Probe wird in einem Säuregemisch (100 ml konz. H_2SO_4 + 300 ml Wasser + 40 ml konz. HNO_3; Erhitzen auf 60—70° C) gelöst, die Stickstoffoxyde werden fortgekocht. Dann gibt man 80 ml heißes Wasser und 30 ml Katalysatorlösung zu, kocht auf, versetzt mit 10 ml der Persulfatlösung und kocht 1—2 min. Nach dem Abkühlen wird mit Thiosulfatlösung bis zum Übergang von Rosa nach Gelbgrün titriert. Die Dauer der Bestimmungen beträgt 15 min, der mittlere quadrat. Fehler 0,0037% bei Mn, 0,013% bei Cr.

[1] Ukrain. chim. Ž. **23**, H. 4, 533—536 (1957) [Russisch]. Univ. Dnjepropetrovsk. — [2] Zavodskaja Laborat. **16**, 1045 (1950); vgl. diese Z. **140**, 219 (1953).

A. v. Wilpert

Bei der Analyse von aus Stahl durch Extraktion gewonnenen Carbiden stellt J. D. Hobson[1] fest, daß die Summe der bestimmten Komponenten sehr oft nicht 100% ergibt. Es wird gezeigt, daß diese Fehlbeträge, welche bis zu 30% ausmachen können, hauptsächlich auf eine Oxydation der Carbide bei der elektrolytischen Abscheidung zurückzuführen sind. Bei Verwendung von 10%iger äthanolischer Bromwasserstoffsäurelösung zur Elektrolyse ist eine Oxydation der Carbide viel begünstigter als es bei Verwendung von 10%iger äthanolischer Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure der Fall ist.

[1] Analyst **82**, 708—710 (1957). Hadfields Ltd., East Hecla Works, Sheffield (England).

H. Garschagen

Zur Schnellbestimmung von Phosphor in Ferrophosphor schließt S. Wakamatsu[1] das Material mit Natriumperoxyd auf, löst die Schmelze in Wasser und filtriert von Eisen und anderen unlöslichen Hydroxyden ab. Ein Teil des Filtrates wird mit Weinsäure sowie Salzsäure angesäuert und anschließend ammoniakalisch gestellt. Nach Zugabe von Kaliumcyanid fällt man die Phosphorsäure mit einer Magnesiumlösung bekannten Gehaltes, rührt 3—5 min um und titriert den Magnesiumüberschuß mit ÄDTA-Lösung zurück. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 20 min.

[1] Jap. Analyst **6**, 579—583 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toto Seiko Co. Ltd. (Japan).

H. Garschagen

Komplexometrische Ca-Bestimmung in Na-sulfatmineralien. J. M. Rafols Rovira[1] stellt in zahlreichen Untersuchungen fest, daß die Bestimmung von Ca mit ÄDTA mit den gravimetrischen Ca-Bestimmungen vollkommen übereinstimmt. — *Arbeitsweise.* 1,0—1,1 g des Minerals werden mit Wasser gelöst, filtriert und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 250 ml dieser Lösung werden mit 5 ml 10%iger Natronlauge und 0,3 g Indicator (Mischung von Murexid und NaCl 1:100) versetzt und mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Blauviolett titriert.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 143—144 (1957). Aprovechamientos Salineros S. A., Barcelona (Spanien). Irmgard Pfitzer

Indiumspuren in Gesteinen bestimmen A. A. Smales, J. van R. Smit und H. Irving[1] durch Bestrahlen der Probe mit Neutronen, wobei die radioaktiven Isotopen ^{114}In und ^{116}In entstehen. Durch Vergleich mit ebenso behandelten Standardproben können noch $8 \cdot 10^{-10}$ g In über ^{114}In und $5 \cdot 10^{-12}$ g In über ^{116}In mit einem Fehler, der kleiner als 10% ist, erfaßt werden. Indium muß allerdings unter Zusatz von Sammlern von den anderen Metallen durch Fällung und Extraktion getrennt werden. Zum Schluß wird es als Oxinat gefällt. — *Ausführung. a) Bestimmung über ^{114}In.* 0,5 g der Probe werden im Harwell Pile mit einem Flux von 10^{12} Neutronen/cm^2 · sec 7 Tage bestrahlt. Nach dem „Abkühlen" schließt man mit 3—4 g Na_2O_2 10—15 min bei 480—500° C auf, löst in 200 ml Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Löst sich die Probe nicht, so muß mit $KHSO_4$ geschmolzen werden. Die Lösung versetzt man mit 15 mg der Indium-Sammlerlösung (1,5 g In in verd. Salzsäure gelöst; auf 500 ml verdünnt) und 10 mg Nickel-Sammlerlösung (10 mg Ni als Chlorid in 1 ml), kocht 1 min, fällt mit Ammoniak (D 0,88), zentrifugiert, entfernt die überstehende Lösung, löst den Niederschlag in 10 ml 72%iger Perchlorsäure, raucht ab, gibt 2 ml Perchlorsäure dazu und erhitzt 20 min. Den Rückstand nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und fällt im Filtrat mit 20%iger Natronlauge. Nach dem Zentrifugieren löst man den Niederschlag in verd. Salzsäure, fügt 2 ml gesättigte Natriumsulfitlösung und überschüssiges Ammoniak hinzu, zentrifugiert wieder, löst den Niederschlag in 11 ml 46—48%iger Bromwasserstoffsäure, verdünnt auf etwa 20 ml und schüttelt zweimal mit je 25 ml Äther aus. Die ätherische Schicht wäscht man zweimal mit 5 ml 4,5 n Bromwasserstoffsäure, holt das Indium durch dreimaliges Ausschütteln mit 5 ml 6 n Salzsäure wieder aus dem Äther heraus und wäscht mit 15 ml Äther. Die wäßrige Phase versetzt man mit 10 mg Eisen-Sammlerlösung (10 mg Fe als $FeCl_3$ in 1 ml 6 n Salzsäure), extrahiert dreimal mit 15 ml Äther, gibt zur wäßrigen Phase Ammoniak, bis Indiumhydroxyd auszufallen beginnt, dann 10 mg Kupfer-Sammlerlösung (10 mg Cu als $CuCl_2$ in 1 ml 0,5 n Salzsäure), ferner soviel konz. Salzsäure, bis die tiefblaue Farbe der Lösung verschwindet und noch 1 ml Salzsäure mehr und verdünnt auf 25 ml. Die Säurekonzentration soll nun 0,5 n sein. Dann leitet man bei 60° C H_2S ein, filtriert, verkocht im Filtrat den Schwefelwasserstoff, gibt wieder 10 mg der Kupfer-Sammlerlösung hinzu, leitet noch einmal bei 60° C H_2S ein und wiederholt neuen Zusatz und Fällung noch ein weiteres Mal. Das Filtrat versetzt man mit 2 g Ammoniumacetat, fällt bei 70—80° C Indiumsulfid mit H_2S, zentrifugiert, entfernt die überstehende Lösung und löst In_2S_3 mit 12 ml 1 n Salzsäure. Nach dem Filtrieren wiederholt man Fällen und Lösen von In_2S_3 noch einmal, kocht die Lösung 1 min, fügt 10 mg Barium-Sammlerlösung (10 mg Ba als Chlorid in 1 ml) hinzu, macht ammoniakalisch und zentrifugiert. Die Lösung des Niederschlags in 4 Tr. konz. Salzsäure verdünnt man auf 15 ml, versetzt mit 2 ml 5%iger Oxinlösung, gibt bei 50—60° C 5 ml Pufferlösung (272 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 60 g Eisessig im Liter) hinzu, zentrifugiert und wäscht zweimal mit 5%igem Äthanol. Den Rückstand rührt man mit wenig Wasser zu

einem Brei an, bringt ihn auf eine Aluminiumplatte und dampft zur Trockne ein. — Die bestrahlten Standardproben (15 mg In in 1 l 1 n Salpetersäure) bringt man mit 2 n Salzsäure in 100 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser zur Marke auf, nimmt einen aliquoten Teil ab, gibt 15 mg der Indium-Sammlerlösung dazu, fällt mit Ammoniak und zentrifugiert. Den Rückstand löst man in 4 Tr. konz. Salzsäure, fällt In als Oxinat und verfährt weiter wie oben. *b) Bestimmung über* ^{116}In. Die Einwaage (bis zu 150 mg) wird nur 1 Std bestrahlt und 30—40 min „abkühlen" lassen. Die chemische Abtrennung erfolgt wie vorstehend beschrieben, nur muß nicht mit Perchlorsäure abgeraucht und nur einmal mit der Eisen-Sammlerlösung gefällt werden. — Die Aktivität des Oxinats wird mindestens dreimal in Abständen von 20—30 min gemessen.

[1] Analyst 82, 539—549 (1957). Atom. Energy Res. Establishm. Harwell, Didcot, Berks. u. Inorg. Chem. Lab. Oxford (England). G. Denk

H. Irving, J. van R. Smit und L. Salmon[1] beschreiben im Anschluß an die vorstehende Arbeit die *Indiumbestimmung in Cylindrit* (einem Sulfidmineral). Die Bestimmung kann wie oben durch *Neutronen-Aktivierungsanalyse* über Indium-114 (Halbwertszeit 49 Tage) und Indium-116 (Halbwertszeit 54 min) erfolgen, wobei der Indiumgehalt ohne alle chemische Trennungen an Hand der Abklingungskurve bestimmt wird (es wird nur 1 sec mit Neutronen im Pile bestrahlt). Auch bei Anwendung der *γ-Strahlenspektrometrie* (Energieverteilung der γ-Strahlung des Isotops) erübrigt sich die chemische Trennung. Die Verff. haben weiterhin zeigen können, daß bei der Abtrennung von Zinn und Antimon als Bromiden kein Indium verlorengeht. Für diesen Nachweis werden Leitisotope des Indiums verwendet. Bei der Fällung des Blei als Sulfat wird kein Indium mitgerissen. Auf Grund dieser Befunde entwickeln die Verff. folgende Methode zur *photometrischen Indiumbestimmung*. Man löst 100 mg des Minerals in der Hitze in 2 ml konz. Salzsäure, 1 ml Salpetersäure (D 1,42), 1 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 5 ml 72%iger Perchlorsäure. Im Stickstoffstrom von 6 Blasen/sec entfernt man nach Zusatz von 10 ml etwa 48%iger Bromwasserstoffsäure bei 230° C Zinn und Antimon als Bromide in 30 min. Anschließend dampft man bis zum Auftreten von weißen Perchlorsäurenebeln ein, entfernt auch fast alle Perschlorsäure durch Eindampfen bis auf etwa 1 ml, fügt 10 ml Wasser zu und zentrifugiert ab. Die überstehende Flüssigkeit bringt man in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben, wäscht das Bleisulfat nochmals mit 10—15 ml Wasser, dampft die überstehende Lösung mit den Waschflüssigkeiten auf 10—15 ml ein, verdünnt im 100 ml-Scheidetrichter auf 25 ml, fügt 2 ml 10%ige Ammoniumcitratlösung und 3 Tropfen Thymolblau-Indicatorlösung zu und neutralisiert bis zur Gelbfärbung des Indicators mit Ammoniak. Nach Zusatz von 5 ml Perchlorsäure (1+9) wird mit 5 ml 0,1%iger Dithizonlösung in Chloroform zweimal und mit 5 ml reinem Chloroform einmal extrahiert. Die organischen Phasen werden verworfen. Zur wäßrigen Phase setzt man 3 Tropfen Thymolblau-Indicatorlösung, versetzt mit Ammoniak bis zur Blaufärbung (p_H 9 bis 9,3), gibt 5 ml 10%ige Natriumcyanidlösung zu und extrahiert das Indium mit drei 10 ml-Portionen Dithizonlösung und einer 5 ml-Portion reinem Chloroform. Die wäßrige Phase wird verworfen. Die vereinigten Extrakte werden mit vier 5 ml-Portionen 2 n Schwefelsäure ausgeschüttelt. Dann wird die wäßrige Phase mit 5 ml Chloroform von Dithizon gereinigt, mit 5 ml Kaliumjodidlösung (100 g in 100 ml Wasser) versetzt und durch Schütteln mit drei 10 ml-Portionen Diäthyläther das Indium im Äther aufgenommen. Mit vier 5 ml-Portionen 0,1 n Salzsäure bringt man das Indium wieder in die wäßrige Phase, versetzt mit 1 ml 1%iger Natriummetabisulfitlösung und extrahiert solange mit 5 ml-Portionen Chloroform, bis ein farbloser Extrakt erhalten wird. Zur wäßrigen Phase fügt man 5 ml Puffer-

lösung (68 g Natriumacetat-Trihydrat in 250 ml 1 m Essigsäure) und extrahiert mit vier 5 ml-Portionen 0,01 m Oxinlösung in Chloroform, welches 1% Äthanol enthält. Man füllt mit Chloroform auf 25 ml auf und photometriert bei 400 mμ.

[1] Analyst 82, 549—558 (1957). Atomic Energy Res. Establishm., Harwell, Berks. (England). KLAUS BRODERSEN

Zur Vanadiumbestimmung in Gesteinen beschreibt Z. ŠULCEK[1] ein Verfahren, bei dem Vanadium von den störenden Elementen durch Sodaschmelze getrennt und dann in 0,2 m KCN^- und 0,02 m ÄDTA-Lösung polarographiert wird. Unter diesen optimalen Bedingungen wird das Vanadat in einer gutentwickelten Stufe mit einem Halbstufenpotential von —1,37 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) reduziert. Die Höhe der Stufe ist eine lineare Funktion der Konzentration im beobachteten Konzentrationsgebiet von $4 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ m. Chrom stört und muß vor der V-Bestimmung entfernt werden, z. B. indem man Vanadium als Oxinat mit Chloroform ausschüttelt. — *Ausführung.* 0,5—1 g der feingemahlenen Probe wird im Pt-Tiegel mit einem Gemisch aus 5—10 ml 40%iger Flußsäure und 0,5 ml Schwefelsäure (1:1) abgeraucht, der Rückstand wird leicht geglüht und mit 6 g Soda und 0,5—1 g Borax zur Schmelze gebracht. Die Schmelze wird mit 100 ml siedendem Wasser übergossen und gebildetes Manganat mit einem Körnchen Na_2O_2 reduziert. Die Lösung wird aufgekocht, der wäßrige Auszug filtriert und das Filter mit heißer 0,5%iger Sodalösung gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, auf 70 ml eingeengt und auf 100 ml aufgefüllt. Zu je 25 ml dieser Lösung in 50 ml-Meßkolben gibt man je 5 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung sowie ferner zu der einen Probe 1—3 ml $2 \cdot 10^{-2}$ m NH_4VO_3-Lösung, neutralisiert beide Proben mit konzentrierter Natronlauge gegen Bromthymolblau, gibt 5 ml 2 m KCN- und 0,2 ml 0,5%ige Gelatine-Lösung zu jeder Lösung und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die polarographischen Kurven werden nach Durchperlen von Stickstoff von 0,8 V an registriert. Die Ergebnisse der Analysen von verschiedenen Gesteinen zeigen gute Übereinstimmung mit den colorimetrisch erhaltenen Werten.

[1] Chem. Listy **51**, 1453—1456 (1957) [Tschechisch]. Geolog. Inst. Prag.
O. POLLAK VON EMHOFEN

Zur Bestimmung des Fluors in Aluminiumfluorid, Kryolith und Flußspat werden nach H. SHEHYN[1] die Kationen nach einem Schmelzaufschluß durch einen *Kationenaustauscher* abgetrennt; das Fluorid wird im Durchlauf acidimetrisch ermittelt. — *Ausführung.* Zum Aufschluß von Aluminiumfluorid oder Kryolith mischt man in einem Platintiegel von 20—25 ml Inhalt 2,2 g Natriumcarbonat, 2,8 g Kaliumcarbonat, geglühtes Siliciumdioxyd oder fein gemahlenen Quarz (für AlF_3 1,25 g, für Kryolith 1,0 g) und 500 mg der Probe und erhitzt zunächst vorsichtig, nach Abklingen der Reaktion (im nur bedeckten) Tiegel 1—2 min lang stärker bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Die Aufschlußtemperatur soll so niedrig wie möglich gehalten werden, weil bei Überhitzung zuviel Aluminium in die Lösung gerät. Ein Muffelofen ist nicht angebracht. Der Aufschluß von Flußspat erfolgt gleichartig, man mischt hier aber 1,75 g Natriumcarbonat, 2,25 g Kaliumcarbonat, 0,7 g Kieselsäure und 200 mg Probe. — Zum Auslaugen der Schmelzen spült man bei AlF_3 und Kryolith das Schmelzgut mit heißem Wasser aus dem Tiegel in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser auf etwa 200 ml, setzt 2—2,5 ml Perhydrol zu und beläßt die Mischung unter gelegentlichem Umrühren 2 Std auf einem siedenden Wasserbad. Nachdem alle Klumpen zerfallen sind, füllt man im 250 ml-Meßkolben zur Marke auf und filtriert. Bei Flußspat haftet die Schmelze sehr fest am Tiegel, man bringt diesen also samt der Schmelze mit 100 ml Wasser in ein Becherglas, stellt es auf ein siedendes Wasserbad und entfernt den Tiegel nach dem Zerfallen der Schmelze. Nun wird etwas Filterbrei zugesetzt und die Mischung noch 2 Std lang

digeriert. (Bei hochprozentigem Material kann der Zusatz von Filterbrei unterbleiben.) Schließlich wird filtriert, ausgewaschen und das Filtrat auf 250 ml aufgefüllt. — 50 ml der einen oder anderen Lösung werden im Polyäthylenbecher mit 10 g Amberlite IR 120 in H-Form (auf einer Nutsche trocken gesaugt) versetzt. Man läßt etwa 15 min unter gelegentlichem Umschütteln stehen, um Kohlendioxyd zu entfernen. Dann wird die Hälfte der überstehenden Lösung auf die Säule gebracht. Diese besteht aus einem Polyäthylenrohr von 3 mm Wandstärke, 20 mm innerem Durchmessser und 500 mm Länge. Sie ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Polyäthylenrohr von 7 mm ⌀ hindurchgeführt ist, das einen Kunststoffschlauch mit Quetschhahn trägt. Über einem kleinen Knäuel Silberwatte befindet sich der Austauscher in einer etwa 350 mm hohen Schicht. Der Austauscher wird so lange ausgewaschen, bis 25 ml Durchlauf mit weniger als 0,05 ml 0,1 n Natronlauge eine gegen Phenolphthalein stark alkalische Reaktion zeigen. Man läßt zunächst 25 ml aus der Säule laufen, die verworfen werden. Dann stellt man einen Polyäthylenbecher darunter und läßt die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min durchlaufen. Der Rest der Aufschlußlösung wird auf die Säule gegeben und der Austauscher im Becher siebenmal mit je 25 ml Wasser ausgespült, das ebenfalls über den Austauscher gegeben wird, ohne daß Austauscher aus dem Becher in die Säule gelangt. Diese wird mit 125 ml 4 n Salzsäure regeneriert. — Der Durchlauf wird in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben aus Borosilicatglas mit Schliff gefüllt, 3 min unter Rückfluß gekocht, dann mit 15 ml neutraler 4 n Calciumchloridlösung versetzt und noch 1—2 min gekocht. Nach Entfernen der Flamme und des Kühlers setzt man 0,5 ml Bromkresolpurpurlösung zu und titriert die noch heiße Lösung mit 0,1 n carbonatfreier Natronlauge bis zu einem deutlich purpurfarbenen Ton. Vom Gesamtlaugeverbrauch wird der gleichartig zu bestimmende Reagentienblindwert abgezogen. Außerdem ist die dem Sulfatgehalt der Probe entsprechende Laugenmenge abzuziehen. Der Rest dient zur Berechnung des Fluorgehaltes. — Das Verfahren liefert gute Werte.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1466—1470 (1957). Aluminium Labs., Ltd., Arvida, Quebec (Canada). R. Klement

Kleine Mengen Nickel (0,005—2%) in Erzen lassen sich nach K. Isono[1] colorimetrisch mit Dimethylglyoxim in Chloroform nach der Methode von E. B. Sandell[2] bei 430 mμ bestimmen. Die Ausfällung von Nickeldimethylglyoxim wird bis zu 1,5 mg Ni/100 ml durch Zugabe von 10 ml 25%ige NH_4Cl-Lösung verhindert. Andere Metalle stören dabei nicht.

[1] Jap. Analyst **6**, 557—561 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Geol. Survey of Japan. — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit., **11**, 309 (1939); Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals S. 476, Intersc. Publ. 1950. G. Denk

Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in pflanzlichem Material durch Titration mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat (ÄDTA) wird von V. P. Padhye[1] angegeben. Um einen exakten Endpunkt zu erhalten, werden Phosphat durch Fällung mit $Zr(NO_3)_4$ und Eisen, Mangan sowie Spuren Schwermetalle durch Extraktion ihrer Diäthyldithiocarbaminatkomplexe mit CCl_4 entfernt. Bei Zusatzversuchen werden Ca und Mg auf einige Prozente genau wiedergefunden. — *Arbeitsweise.* Man bedeckt 5 g des pflanzlichen Materials mit Äthanol und verbrennt, befeuchtet noch unverbrannte Teile erneut mit Äthanol und verbrennt so lange, bis alles verkohlt ist. Dann erhöht man die Temperatur und verascht schließlich bei 450—550° C. Man befeuchtet die fast weiße Asche wiederholt mit 1 n $NaNO_3$-Lösung und trocknet jedesmal über der Flamme und zuletzt 5 min bei 450—550° C. Dann digeriert man 20 min mit 10 ml 6 n Salzsäure auf dem

Wasserbad, dampft ein und trocknet 1 Std bei 110° C. Nun löst man die löslichen Salze unter Erwärmen und Rühren in 10 ml 0,1 n Salpetersäure, filtriert, füllt mit 0,1 n Salpetersäure auf 25 ml auf, versetzt einen 5 ml-Anteil mit 1 ml 2%iger $Zr(NO_3)_4$-Lösung, stellt 20 min in ein warmes Wasserbad und zentrifugiert 10 min bei 2000 U/min. Man wäscht mit wenigen Millilitern kalten Wassers nach und schüttelt die abgetrennte Flüssigkeit nach Zugabe von 1 ml 1%iger, frisch bereiteter Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung mit einigen Millilitern CCl_4, wiederholt die Extraktion (meist genügt eine Wiederholung), bis die organische Schicht farblos ist, schüttelt dann nochmals mit wenigen Tropfen zur sicheren Entfernung aller Eisen- und Manganspuren, filtriert die wäßrige Schicht durch Baumwolle und füllt auf 25 ml auf. Zur *Bestimmung von Ca* versetzt man einen 10 ml-Anteil mit 2 ml 10%iger KOH-Lösung und 2 ml Murexidindicator (2%ige wäßrige Lösung von 40 g K_2SO_4 + 0,2 g Murexid) und titriert mit ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rosa nach Purpur. Zur *Bestimmung von Magnesium* versetzt man einen zweiten 10 ml-Anteil der wäßrigen Schicht mit 5 ml Pufferlösung von p_H 10 (67,5 g NH_4Cl + 570 ml konz. Ammoniak im Liter) und 4 Tropfen Eriochromschwarz T-Indicatorlösung (0,5 g Indicator in 1 ml 1 n Na_2CO_3-Lösung + 30 ml Isopropanol gelöst, auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt) und titriert mit ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Blau. Vor der Berechnung ist das für Ca verbrauchte ÄDTA-Volumen abzuziehen.

[1] Analyst 82, 634—638 (1957). Governm. Chem. Dep., Dar es Salaam (Tanganyika). HILDEGARD PLUSKAL

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Bor in pflanzlichen Geweben empfehlen E. C. COGBILL und J. H. YOE[1] auf Grund eingehender Untersuchungen das *Diaminochrysazin* (1,8-diamino-4,5-dihydroxyanthrachinon), das mit Bor in 94,5%iger Schwefelsäure eine Orangefärbung gibt. Ähnlich geeignet sind *Diaminoanthrarufin* und *Tribromoanthrarufin*. Die Nachweisgrenze liegt für diese Reagentien bei etwa 0,1 μg Bor in 2 ml. Bormengen von 2—7 μg lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmen. Störend wirken Titan, Fluoride und oxydierende Agentien. Zur Borbestimmung in pflanzlichen Geweben wird Bor durch Destillation als Methylborat abgetrennt. — *Ausführung.* 0,15—0,25 g der zu untersuchenden Probe mit 6—12 μg Bor, wird mit 2 ml konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen langsam mit 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach einigen Minuten Erwärmung werden nochmals 0,5 ml Perhydrol zugesetzt und die Lösung wird über freier Flamme bis zur Gasentwicklung erwärmt. Zur vollständigen Oxydation wird die Lösung dreimal mit 2 Tropfen 90%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und bis zum Kochen erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Wasserstoffperoxyd unter Kochen katalytisch mit einem Stück Platindrahtgaze zersetzt. Die Lösung wird nach dem Abkühlen mit 2 Tropfen einer gesättigten Eisen(II)-sulfatlösung versetzt und zweimal nacheinander mit je 40 ml Methanol auf dem Wasserbad destilliert. Die Vorlage wird mit 10 ml gesättigter Calciumhydroxydlösung beschickt. Man mischt während der Destillation ständig durch und prüft auf alkalische Reaktion, die, wenn notwendig, durch weitere Zusätze von $Ca(OH)_2$-Lösung hergestellt werden muß. Zum Schluß gibt man noch 5 ml Calciumhydroxydlösung zu. Nach Zusatz von 5 ml 3 n Ammoniumhydroxydlösung dampft man vorsichtig bis zur Trockne ein, kühlt auf Raumtemperatur ab und nimmt mit 5 ml konz. Schwefelsäure auf. Zu 2 ml der klaren Lösung fügt man 1,00 ml Reagenslösung (0,3 mg Diaminochrysazin/ml konz. Schwefelsäure), füllt nach 15 min auf 10 ml mit konz. Schwefelsäure auf. Nach weiteren 15 min mißt man die Absorption bei 525 mμ gegen konz. Schwefelsäure. Der Borgehalt wird einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eich-

kurve entnommen. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich 6—12 μg Bor in 0,1—0,3 g Probe mit einer Genauigkeit von $\pm 4\%$ bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1251—1258 (1957). Univ. Charlottesville, Va. (USA).
H. Zimmer

Bei der Bestimmung von Phosphat, Kalium, Calcium, Magnesium, Zink, Eisen und Mangan in Apfelholz und Apfelblättern sind nach A. Bussmann[1] die trockene und die nasse Verbrennung gleichwertig, doch wird man bei größeren Substanzmengen den trockenen, bei kleineren Substanzmengen den nassen Aufschluß vorziehen. Bei Anwendung der nassen Verbrennung ist auf die Einschleppung von Verunreinigungen durch die verwendeten Chemikalien sehr zu achten. — *Trockene Veraschung.* In einer Platinschale werden 5 g $\pm$ 0,2 mg Pflanzenmaterial vorsichtig verkohlt, nach Abkühlen zerstoßen und 20 min bei 500° $\pm$ 10° C geglüht. Diese Prozedur wird zweimal wiederholt, bis eine rein weiße Asche erhalten wird. Man feuchtet an, löst in 25 ml 1 n Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt in 10 ml 1 n Salzsäure auf, dampft wiederum zur Trockne ein, löst in 10 ml 1 n Salzsäure und füllt in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. — *Nasse Veraschung.* In einem Kjeldahl-Kolben werden 2,5 g $\pm$ 0,2 mg Pflanzenmaterial mit 15 ml konz. Schwefelsäure, einigen Siedesteinchen und Oxydationsmittel (3 mal 2 ml konz. Salpetersäure oder 5 mal 2 ml 20%ige Perchlorsäure oder 10 mal 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd) versetzt und bei Salpetersäure gekühlt bzw. sonst vorsichtig erhitzt. Man verdünnt anschließend mit 50 ml Wasser im Erlenmeyer-Kolben auf 120 bis 150 ml, fügt 15 ml 50%ige Natronlauge zu, bringt mit weiterer Lauge den p_H-Wert auf 3 und verdünnt auf 250 ml. Mit Salpetersäure oder Perchlorsäure sind die Veraschungen gut durchzuführen; die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd ist sehr langwierig. — Die Phosphatbestimmung nimmt der Verf. nach der Molybdän-Vanadin-Methode, die Kaliumbestimmung flammenphotometrisch, die Calciumbestimmung mit ÄDTA, die Magnesiumbestimmung mit der Titangelbmethode, die Zinkbestimmung mit Dithizon, die Eisenbestimmung mit α,α'-Dipyridyl und die Manganbestimmung nach der Permanganatmethode vor. Die letztgenannte Methode wird jedoch wie folgt modifiziert: Man raucht die Chloride mit Salpetersäure ab, verdünnt bei 0—20 mg Mangan auf 20 ml, versetzt mit je 3 ml konz. Schwefelsäure und 85%iger Phosphorsäure sowie mit 0,3 g Kaliumperjodat, kocht 10 min und verdünnt nach Abkühlen auf 50 ml.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **77**, 212—218 (1957). Vers.-Anst. Obst-, Wein- u. Gartenbau, Wädenswil (Schweiz). Klaus Brodersen

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Über Erfahrungen beim Nachweis von Insecticid-Rückständen (10—200 μg) auf Pflanzenmaterial* berichten R. Müller, G. Ernst und H. Schoch[1] ausführlich. Es werden die Extraktion des Materials, die Reinigung der gewonnenen Extrakte und die Trennung sowie der Nachweis der einzelnen Insecticide mit Hilfe der Papierchromatographie beschrieben. Die Untersuchungen berücksichtigen die Halogenkohlenwasserstoffe *Aldrin, Dieldrin, DDT und HCH* sowie die Phosphorsäureester *Parathion, Chlorthion, Diazinon* und *Malathion.* Die Verff. raten davon ab, die Chromatogramme auf Grund von Standard-R_f-Werten zu analysieren. Als einzig sichere Möglichkeit der Identifizierung empfehlen sie, Testsubstanzen mitlaufen zu lassen.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 152—197 (1957). Kanton. Labor. Basel-Stadt (Schweiz).

γ-Hexachlorcyclohexan bestimmen B. Kontnik und T. Kraczkiewicz[1] in Handelspräparaten rasch und einfach durch Messung der Absorption bei 11,825 μ in Nitromethanlösung. Der Einfluß des α-Isomeren wird dadurch eliminiert, daß man

den Absorptionswert bei 11,550 μ bestimmt und ihn von der bei 11,825 μ festgestellten Absorption abzieht. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird durch Vergleich mit den Werten aus polarographischen Bestimmungen erwiesen. Der maximale Fehler liegt bei 3%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) 1, Nr. 4, 311—319 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Allgem. Chem., Warschau (Polen). W. Fischer

Zur Bestimmung von Resten des Insecticids Dimefox (Tetramethyl-diamidophosphoroxyfluorid) in getrocknetem Hopfen extrahieren K. Field und E. Q. Laws[1] das Material mit Methanol, trennen störende Begleitstoffe durch Chromatographie an Magnesiumoxyd ab und ermitteln den Phosphorgehalt des Dimefox colorimetrisch als Molybdänblau. — *Arbeitsweise.* Man schrotet den getrockneten Hopfen möglichst fein, verrührt 10 g davon mit 100 ml absol. Methanol und läßt über Nacht stehen. Man filtriert und wäscht mit 50 ml Methanol nach, überführt unter Nachspülen mit insgesamt 100 ml Leichtbenzin(40—60° C) in einen 500 ml-Scheidetrichter und schüttelt mit 200 ml eiskaltem Wasser durch. Emulsionen zerstört man durch Hinzufügen von Kochsalz. Die grünlichgelbe Methanol-Wasserschicht verarbeitet man weiter, indem man sie 5mal mit je 50 ml Chloroform ausschüttelt. Man verdampft das Chloroform, ohne die Lösung zu heiß werden zu lassen, nimmt den Rückstand sogleich in Äther auf, dampft auch diesen (mit den letzten Chloroformresten) fort und löst schließlich in 50 ml Äther. Die (zuweilen wolkige) Ätherlösung gibt man auf eine mit 5 g Magnesiumoxyd beschickte 15 × 1,5 cm große chromatographische Säule und spült mit 100 ml Äther nach. Hierbei wandert das Dimefox quantitativ ins Filtrat, welches farblos ist oder manchmal auch gelb gefärbt ist. Man dampft den Äther ab, nimmt den Rückstand in 10 ml Wasser auf, fügt 4 ml 1 n Perchlorsäure hinzu, läßt unter gelegentlichem Schütteln 20 min stehen und extrahiert 3mal mit je dem gleichen Volumen Chloroform, welches man danach verwirft. Die wäßrige Lösung versetzt man mit 0,5 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Salpetersäure, kocht fast ganz ein (bis weiße Nebel auftreten), verdünnt mit einigen Millilitern Wasser und kocht wieder ein. Man fügt je einige Milliliter Wasser und konz. Ammoniak hinzu, kocht den NH_3-Überschuß weg, füllt in einen 100 ml-Scheidetrichter um, spült mit 3 ml Ammoniummolybdatreagens (50 g festes Salz in 400 ml 10 n Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 1 l verdünnt) und Wasser bis zum Gesamtvolumen von 13 ml nach, mischt und schüttelt 30 sec heftig mit 10 ml eines Isobutanol-Benzolgemisches (1:1) durch, verwirft die wäßrige Schicht, wäscht die organische Phase mit 5 ml 1 n Schwefelsäure und danach mit 15 ml verdünnter Zinn(II)-chloridlösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 25 ml konz. Salzsäure gelöst und mit 1 n Schwefelsäure auf das 200fache täglich frisch verdünnt), verdünnt sie mit äthanolischer Schwefelsäure (5 ml konz. Säure + 245 absol. Äthanol) auf 10 ml und mißt die Absorption der bei Anwesenheit von Phosphat (aus Dimefox) blaugefärbten Lösung bei 730 mμ. Mit reinem Dimefox stellt man sich in denselbem Arbeitsgang eine Eichkurve her; ihr geradliniger Verlauf entspricht zwischen 0 und 5 μg einer 90%igen Erfassung.

[1] Analyst 82, 667—671 (1957). Dptm. of the Government Chemist, London (England). F. Neumann

Aldrin und Isodrin bestimmen J. Prat und A. Colas[1] bromometrisch in Eisessiglösung. Sie verwenden hierbei einen Spezial-Schliffkolben, der in schräger Stellung die Bromid-Bromatlösung in einer innen angeschmolzenen Tasche getrennt von der Substanzlösung aufnehmen kann. Außerdem trägt der Kolben zur Abdichtung einen Kragen um den Schliffstopfen. — *Arbeitsvorschrift.* Man wägt genau 300—350 mg Aldrin bzw. Isodrin ab, löst in 25 ml Eisessig, bringt mit

Hilfe eines Langhalstrichters auf den Boden des senkrecht stehenden Kolbens (*B*), spült mehrfach mit Eisessig nach bis 100 ml erreicht sind und fügt dann 5 ml konz. Salzsäure zu. In schräger Stellung werden sodann in die Tasche (*A*) 25 ml 0,1 n Bromid-Bromatlösung pipettiert. Man verschließt, mischt durch Senkrechtstellen, schwenkt leicht um, gibt einige Milliliter Wasser in den Kragen und läßt verschlossen 45 min im Dunkeln stehen. Unter leichtem Lüften des Stopfens werden dann 200 ml Wasser und auf gleiche Weise 10 ml 10%ige Kaliumjodidlösung in den Kolben gebracht. Man titriert das gebildete Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Die Genauigkeit beträgt bei technischem Aldrin etwa $\pm 0{,}2\%$.

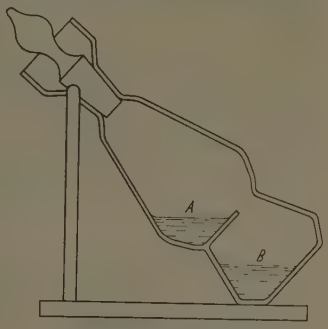

Abb. 1. Spezial-Schliffkolben nach PRÁT und COLAS

[1] Chim. analytique **39**, 298—300 (1957). W. FISCHER

Zur Vitamin A-Bestimmung in Mischfuttermitteln teilen D. B. PARRISH und H. A. SMITH[1] mit, daß die früher angegebene Methode[2] nicht anwendbar ist auf Futtermittel, die Vitamin A in stabilisierter Form enthalten, in der es mit Hexan nicht extrahierbar ist. Außerdem stört das Antioxydans Diphenylphenylendiamin, das von einigen Herstellern beigemischt wird. Einige Proben bekannter Zusammensetzung sind an verschiedene Laboratorien geschickt worden, die die Untersuchung nach der Methode von M. L. COOLEY[3] vornahmen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Hauptschwierigkeit in der Entnahme von Proben gleichmäßiger Zusammensetzung beruht. Die weiteren Untersuchungen sollen sich neben der Beseitigung dieser Schwierigkeit auf die Suche nach einem geeigneten Elutionsgemisch, einer Methode zur Bestimmung störender Substanzen und restlosen Entfernung von Diphenylphenylendiamin und einer Korrektur für den Verlust an Vitamin A während der Analyse erstrecken.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 126—139 (1956). Agric. Exp. Stat., Manhattan, Kansas (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 97 (1951). — [3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 742 (1954). L. ACKER

Über die chromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Futtermitteln berichten K. H. MENKE und B. SIEMERMANN[1]. Die Verff. bedienen sich der Methode von R. MÜLLER und G. KRAMPITZ[2], die eine Modifikation der Methode von S. MOORE und W. H. STEIN[3] darstellt, bei der Stärke durch Dowex 50 ersetzt ist. Die von den Verff. eingeführten Modifikationen bestehen im wesentlichen in folgendem: Einer Citratpufferlösung von p_H 3,42 setzt man je 100 ml 0,5 ml Thiodiglykol + 1,0 ml 10%ige wäßrige Polyäthylenglykoläther-lösung (BRIJ-35) und einer anderen von p_H 4,25 je 100 ml 0,5 ml Thiodiglykol + 1,0 ml Benzylalkohol + 1,0 ml BRIJ-35 zu. Thiodiglykol soll die Oxydation von Methionin verhindern, Benzylalkohol verbessert die Trennung von *Tyrosin* und *Phenylalanin* und BRIJ-35 verbessert die Trennung im allgemeinen. Zum Konservieren können ein paar Tropfen Toluol zugesetzt werden, das sich besser als Thymol bewährt. Die Gasblasenbildung in der Säule beim Erwärmen verhindert man durch vorheriges Evakuieren der Pufferlösung. Die Temperatur der Säule beträgt anfangs 37,5° C, wird beim Erscheinen des *Valins* auf 50° C erhöht und soll schließlich bei

der Trennung von *Tyrosin* und *Phenylalanin* 75° C betragen. Die Einführung der Tüpfelchromatogramme nach K. H. MENKE[4] erleichtert und beschleunigt das Verfahren, da zusammengehörende Fraktionen nach Vereinigung bestimmt werden können. Außerdem beschreiben die Verff. einen Fraktionssammler nach dem Syphonprinzip, von dem ein Schema und eine Abbildung beigegeben sind. Die Einflüsse der Hydrolyseart und der Trockenrückstandsgewinnung auf die Ergebnisse werden untersucht. Die Resultate sind in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt. Fraktionsdiagramme mit Extinktionen und Relativwerten, bezogen auf Leucin, sind beigegeben.

[1] Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **12**, 117—129 (1957). Univ. Bonn. — [2] Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **10**, 223 (1955); **11**, 357 (1956); vgl. diese Z. **158**, 151 (1957). — [3] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952). — [4] Naturwissenschaften **44**, 10 (1957); vgl. diese Z. **158**, 151 (1957).

E. MÜLLER, Würzburg

4. Analyse von biologischem Material

Über die Ultramikromethode zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure im Plasma und Blut des Säuglings berichtet F. GEUBELLE[1]. Die Untersuchungen ergeben, daß bei sorgfältigem Arbeiten die Resultate mit der Methode von D. A. HOLADAY und M. VEROVSKY[2], bei der man mit 0,03 ml Blut auskommt, nur um 1 Vol.-% CO_2 von den Ergebnissen der Makro- und Standardmethode von D. D. VAN SLYKE und J. M. NEILL[3] abweichen. Bei der Blutentnahme aus der Haut (Ferse beim Säugling) nach 5—10 min langem Eintauchen der betreffenden Extremität in Wasser von 45° C ist es günstiger die Bluttropfen nicht unter Paraffin zu sammeln, da der Verlust an CO_2 signifikant größer ist (wahrscheinlich wegen der Löslichkeit von CO_2 in Mineralöl), als die Änderung des CO_2-Gehaltes des Blutes durch die umgebende Luft.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 442—448 (1957). Univ. Lüttich (Belgien). — [2] J. Lab. clin. Med. **47**, 634 (1956); vgl. diese Z. **156**, 389 (1957). — [3] J. biol. Chemistry **61**, 523 (1925); vgl. diese Z. **75**, 46 (1928).

E. MÜLLER, Würzburg

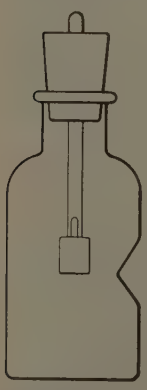

Abb. 1. Diffusionsgefäß zur Ammoniakbestimmung nach BROWN und Mitarb.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Ammoniak neben einem dreißigfachen Überschuß an Amiden, besonders Glutamin im Rattengewebe und menschlichen Plasma bringen R. H. BROWN, G. D. DUDA, S. KORKES und PH. HANDLER[1] die Probe in ein Diffusionsgefäß (Abb. 1), machen mit Sodalösung das Ammoniak frei und lassen es auf ein mit Schwefelsäure getränktes Filtrierpapier diffundieren. Dann wird es mit Phenol und Hypochlorit (in Gegenwart von Nitroprussiat zur Beschleunigung der Reaktion) zu einem blauen Farbstoff umgesetzt, dessen Intensität colorimetrisch gemessen wird. Die Genauigkeit beträgt etwa 5—10%. — *Vorbereitung der Proben.* 0,5 ml des menschlichen, mit Oxalat behandelten Plasmas verdünnt man mit 0,5 ml Wasser. — Das Rattengewebe friert man mit Trockeneis-Aceton ein, wiegt und pulverisiert es. Je Milliliter fügt man rasch 1 ml Wasser, 1 ml 10%ige Natriumwolframatlösung und 1 ml 0,67 n Schwefelsäure hinzu, homogenisiert 2—3 min und zentrifugiert 10 min mit 25,000 g. Die proteinfreie Flüssigkeit neutralisiert man und bewahrt sie gefroren auf. Zur Bestimmung verwendet man 0,5 ml. — *Ausführung der Ammoniakbestimmung.* Höchstens 1 ml

der Probe mit nicht mehr als 0,2 μMol NH_3 pipettiert man auf den Boden des Diffusionsgefäßes, legt die Flasche auf die Seite und gibt 0,5 ml 50%ige Na_2CO_3-Lösung auf die andere Seite des Wulstes. An einem einseitig geschlossenen Glasrohr bringt man ein Stück Filtrierpapier, welches mit 0,01 ml 1 n Schwefelsäure getränkt ist, in die Flasche und verschließt sie. Dann mischt man den Inhalt der Flasche und läßt etwa 20—30 min mechanisch rotieren, um vollständige Diffusion zu erreichen. Das Filtrierpapier gibt man anschließend in eine Küvette, die 1 ml Wasser enthält, fügt je 1 ml 2,5%ige Natriumphenolatlösung, 0,005%ige Natriumnitroprussiatlösung, 0,05 m Na_2CO_3-Lösung und 0,06 n NaOCl-Lösung hinzu, mischt und läßt 30 min im Dunkeln stehen. Dann verdünnt man auf 10 ml und mißt die Extinktion, die dem Beerschen Gesetz gehorcht, bei 625 mμ.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **66**, 301—309 (1957). Duke Univ. School Med., Durham, N. C. (USA). G. Denk

Eine schnelle spektrophotometrische Methode zur Bestimmung der prozentualen Sauerstoffsättigung des Hämoglobins und des Sauerstoffgehaltes des Blutes beim Hund beschreibt J. Carlier[1]. Die Messung erfolgt im Gegensatz zu anderen ähnlichen Methoden im Rot und nahen Infrarot bei 650 mμ — hier weichen die Extinktionen von Hb und HbO besonders weite voneinander ab — und bei 805 mμ, dem isosbestischen Punkt, in dem die beiden Extinktionen gleich sind, sich also die Hb- und HbO-Kurven kreuzen. — *Ausführung.* Man entnimmt das Blut unter Paraffin mit einer Spritze, die 1 Tropfen Heparin enthält, und gibt es in ein Glas unter Paraffin. Mit einer 2 ml-Spritze, die eine kleine Glaskugel enthält und eine lange Nadel von weniger als 1 mm äußerem Durchmesser trägt, zieht man 0,8 ml Saponinlösung (Konzentration nicht angegeben, Ref.) auf, läßt einige Minuten liegen und treibt die angesammelten Luftbläschen aus, bis sich nur noch 0,3 ml Saponinlösung in der Spritze befinden. Dann stößt man durch die Paraffinschicht in das Blut, treibt noch 0,1 ml Lösung aus, um Paraffin aus der Nadel zu verdrängen, zieht 0,4—0,6 ml Blut auf und mischt. Das hämolysierte Blut füllt man sehr vorsichtig in eine 1 mm-Küvette und mißt die Extinktionen in den unteren Schichten. (Wegen O_2-Diffusion, Abdecken mit Paraffin ist hier unzweckmäßig.) Die Berechnung der prozentualen Sauerstoffsättigung erfolgt nach der Formel: $S = [(K_1 \cdot D_{805}) - D_{650}]/(K_1 - K_2) \cdot D_{805}$; es bedeutet S = HbO/(HbO + Hb) und $D = \log (I_0/I)$; der Wert der Konstanten ist für $K_1 = 4{,}4$ und für $K_2 = 0{,}5$. Die Ableitung der Formel und die Bestimmung der Konstanten sind im Original angegeben. Wenn man zusätzlich den Hb-Gehalt des Blutes bei 578 mμ bestimmt, kann man die Volumprozente des Sauerstoffs im Blut und die arterio-venöse O_2-Differenz berechnen. Die mit der Methode gefundenen Sättigungsprozente weichen um —1,8 bis +1,3% von denen mit der Standard-Manometermethode von van Slyke gefundenen ab. Die O_2-Sättigungsprozente kann man auch einem Nomogramm entnehmen. Für eine Doppelbestimmung genügt 1 ml Blut. Es lassen sich 10—12 Bestimmungen/Std ausführen; man legt sich dann mehrere Spritzen mit Saponinlösung zurecht.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 995—1004 (1957). Univ. Lüttich (Belgien).
E. Müller, Würzburg

Über die Papierchromatographie von Phosphatiden haben O. Armbruster und U. Beiss[1] Untersuchungen mit dem Ziel angestellt, den Lipidgehalt von Viren zu ermitteln. Die Chromatographie erfolgt in Glaszylindern (10 cm ⌀, 10 cm Höhe), in die eine dünne Schicht Lösungsmittel eingefüllt und der zylindrisch zusammengeheftete Papierbogen hineingestellt wird. Die Entwicklung dauert 8—20 min. Konstante Temperatur und völlige Sättigung der Kammern mit den Lösungsmitteldämpfen sind erforderlich. Die Chromatographie soll im Dunkeln ausgeführt

werden, da die Phosphatide im Licht leicht zerstört werden und z. B. sich Acetalphosphatide nicht einwandfrei identifizieren lassen. Zum Nachweis der Phospholipide (für die keine spezifischen Reaktionen bekannt sind) werden an parallel laufenden Chromatogrammen folgende Bestandteile nachgewiesen: Aminogruppen mit Ninhydrin, Cholin mit Dipikrylamin und mit Phosphormolybdänsäure, Acetalphosphatide mit Sublimat-fuchsinschwefliger Säure, ungesättigte Fettsäuren und -aldehyde durch Einwirkung von Osmiumsäuredämpfen, höhere Fettsäuren und Neutralfette durch Anfärben mit Rhodamin B und Phosphor mit dem Zinzadze-Reagens. Eine sehr gute Differenzierung der Phosphatidkomponenten kann mit den Papieren 2043b Mgl und 2045 Mgl (Schl. & Sch.) und folgenden Lösungsmittelsystemen erhalten werden: A. Diisobutylketon-Methylisobutylketon-Methyläthylketon-Chloroform-Ameisensäure (98%ig)-Wasser (30:26:20:110:30:3) und B. Tetrahydrofuran (peroxydfrei!)-Diisobutylketon-Wasser (45:5:6). Für Neutralfette, Steroide und freie Fettsäuren betragen die R_f-Werte über 0,90, die übrigen Komponenten werden gut verteilt (die Werte sind in einer Tabelle wiedergegeben). Bei Anwesenheit von Acetalphosphatiden wird System B empfohlen, da die Acetalphosphatide in saurem Milieu leicht hydriert werden.

[1] Naturwissenschaften 44, 420—421 (1957). Bundesforsch.-Anst. f. Viruskrankh. d. Tiere, Tübingen. H. Kathen

Die Trennung und Bestimmung kleiner Mengen säurelöslicher Phosphorverbindungen in organischen Substanzen beschreiben G. Ducet und I. Mencl[1]. Zur Ermittlung des *anorganischen Phosphors* wird die Lösung der Probe in einer Bürette auf 5 ml verdünnt, mit 0,4 ml 10 n Schwefelsäure, 1 ml 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung und 3 ml Isobutylalkohol versetzt und durch Einleiten von CO_2 gemischt. Wenn nach 1 min Absitzen die alkoholische Schicht gelblich ist, wird noch etwas Isobutylalkohol zugegeben und 3 min mittels CO_2 gemischt. Nach dem Abtrennen wird die alkoholische Schicht unter Durchleiten von CO_2 2mal mit je 1 ml 1 n Schwefelsäure gewaschen und die wäßrige Schicht wieder abgetrennt. Die alkoholische Schicht wird unter Nachwaschen mit Äthanol, welches über KOH destilliert wurde, in einen Meßkolben (3—10 ml) gebracht und mit Äthanol zur Marke aufgefüllt. Zu je 10 ml Lösung werden 0,1 ml Zinn(II)-chloridlösung (10 g in 25 ml konz. Salzsäure) gegeben. Die blauviolette Färbung, die sich sofort entwickelt, ist etwa 30 min stabil. Die Extinktion wird bei 730 mμ in einer 1 cm-Zelle gemessen und mit ebenso behandelten Standardproben verglichen. — Der *Gesamtphosphor* wird erhalten durch Erhitzen der flüssigen Probe mit 0,4 ml 10 n Schwefelsäure auf 180° C. Der schwarze Rückstand wird mit 1—2 Tropfen Wasserstoffperoxyd noch einmal erwärmt. Wenn der Rückstand nach 30 min noch nicht farblos ist, wird die Behandlung mit Wasserstoffperoxyd wiederholt. Nach dem Abkühlen wird auf ein definiertes Volumen verdünnt und der Phosphor, wie oben beschrieben, ermittelt. Mit den Reagentien wird eine Blindprobe durchgeführt. — Der *hydrolysierbare Phosphor* wird durch Behandeln mit Salzsäure in Lösung gebracht. Die Endkonzentration an HCl soll 1 n sein. Dann wird mit Natronlauge neutralisiert und der Phosphor nach obiger Methode analysiert. — Die Verfahren eignen sich für 0,2—50 μg P. — Die *chromatographische Trennung* der verschiedenen Phosphorverbindungen erfolgt mit dem Ionenaustauscher Dowex 1X8 (200 bis 400 mesh), der durch 2 n Salzsäure in die Chloridform übergeführt und dann mit Wasser gewaschen wird. In der Probelösung, aus der die anorganischen Kationen entfernt sind, wird mit verd. Ammoniak p_H 8,5 eingestellt. Die Salzkonzentration darf in der Lösung nicht höher als 0,01 m sein. Die Lösung wird auf die Säule gebracht und mit 50 ml 0,001 m Ammoniak gewaschen. Durch Eluieren mit verschiedenen Lösungsmitteln können abgetrennt werden: *a) Anorganischer Phosphor*

und *Glucose-1-phosphat* mit 150 ml einer Lösung, die 0,025 m an NH_4Cl und 0,01 m an Natrium- oder Kaliumborat ist. *b) Monophosphate der Zucker* mit 80 ml 0,03 m NH_4Cl-Lösung. *c) Adenosinmonophosphat* mit 30 ml 0,005 m Salzsäure. *d) Phosphorglycerat* und *Adenosindiphosphat* mit 150 ml 0,01 m Salzsäure. *e) Hexosediphosphat* mit 80 ml einer Lösung, die 0,02 m an Salzsäure und 0,02 m an KCl ist. *f) Adenosintriphosphat* mit 50 ml einer Lösung, die 0,02 m an HCl und 0,2 m an KCl ist. *g) Polyphosphate* mit 1 n Salzsäure.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, 8, 17—31 (1957). Stat. centr. Physiol. Végét., Versailles (Frankreich). G. Denk

Zur Bestimmung von Schwefel-35 in biologischem Material (*Körperausscheidungen, Gewebeproben* und *Blut*) wird von S. S. Walkenstein und C. M. Knebel[1] eine einfache Methode angegeben, die sich gut für Reihenanalysen eignet. — *Ausführung.* 2 g der Probe (Gewebe, Blut, Kot) oder 5 ml Urin werden in einem gewogenen 40 ml-Zentrifugenglas (Abb. 1) mit 15 ml eines Gemisches aus konz. Salpetersäure und 60%iger Perchlorsäure (3 : 1) versetzt. Anschließend gibt man 50 mg Kupferdraht zu (diese Kupfermenge ist ausreichend für Schwefelmengen bis zu 22 mg) und erhitzt das Reaktionsgemisch etwa 1 Std im Luftbad bei 180° C. Falls die Lösung dann noch nicht vollständig klar ist, werden weitere 5 ml Säuregemisch hinzugefügt. Man verdampft zur Trockne (3—5 Std), steigert nun die Temperatur auf 280° C, bis keine Perchlorsäurenebel mehr zu beobachten sind, kühlt ab auf unter 100° C, löst den Rückstand (er muß entweder weiß, grün oder schwarz sein; bei blauer Farbe erhitzt man noch weiter bei 280° C) in 5 ml 1 n Salzsäure, erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wird, verdünnt mit 20 ml Wasser (der p_H-Wert der Lösung soll nun zwischen 0,5 und 1,0 liegen) und fügt falls erforderlich einige Milliliter 0,1 n Schwefelsäure als „carrier" hinzu. Die nun erhaltene Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einem Überschuß 5%iger $BaCl_2$-Lösung versetzt (das Fällungsreagens muß mindestens 1 Woche vor Gebrauch angesetzt werden[2]). Man stellt das Reaktionsgemisch 2 Std in ein Dampfbad, gibt dann 2 Tropfen 20%ige Tween 80-Lösung (oberflächenaktive Substanz) auf die Innenwand des Reagensglases, wäscht mit einigen Wassertropfen nach und zentrifugiert 10 min bei 2500 U/min. Die überstehende klare Flüssigkeit wird vorsichtig abgegossen, der Rückstand mit 4 Tropfen 2%iger Tween 80-Lösung von der Gefäßwand abgelöst, anschließend mit 0,05 n Salpetersäure gewaschen und erneut zentrifugiert. Man wiederholt das Waschen und Sedimentieren, bis der klare Überstand chloridfrei ist (vor dem Zentrifugieren stellt man die Lösung jeweils 20 min in ein Dampfbad). Danach wäscht man zur Entfernung von Tween 80 2mal mit 50%igem Äthanol und trocknet den Niederschlag mindestens 2 Std bei 180° C. — Radioaktive Proben werden anschließend auf gewölbte Nickelbleche aufgetragen und die Radioaktivität wird mit Hilfe eines Geigerzählers in üblicher Weise bestimmt. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode im Durchschnitt etwa $\pm$ 0,20%.

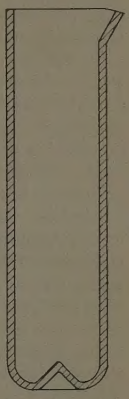

Abb. 1. Zentrifugenglas nach Walkenstein und Knebel

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1516—1517 (1957). Wyeth Inst. Med. Res. Radnor, Pa. (USA). — [2] Erdey, L., u. F. Paulik: Magyar Tudomanyos Akad. **4**, 73 (1954). — Bogan, E. J., u. H. V. Moyer: Analyt. Chemistry **28**, 473 (1956); vgl. diese Z. **153**, 198 (1956). K. Machner

Über das Filter als Fehlerquelle bei Serumeisenbestimmungen berichtet K.-H. SEIDEL[1]. Es konnte beobachtet werden, daß bei Serumeisenbestimmungen mit o-Phenanthrolinhydrochlorid nach L. HEILMEYER und K. PLÖTNER[2] durchweg zu hohe Werte gefunden wurden, die zudem auch schlecht reproduzierbar waren. Zur Durchführung der Bestimmungen sind aschefreie Filter Nr. 388 der VEB Spezialpapierfabrik, Niederschlag (Erzgebirge), verwendet worden. Nachdem diese Filter 6mal mit Salzsäure (1 : 3) gewaschen wurden (bis zum konstant bleibenden Eisenwert), konnten exakt reproduzierbare Werte erhalten werden, die im Bereich der erwarteten Ergebnisse lagen.

[1] Pharmazie **12**, 613—614 (1957). Forsch.-Stelle Frauenklinik, Karl-Marx-Stadt. — [2] Das Serumeisen und die Eisenmangelkrankheit, Jena 1937, S. 8.

K. MACHNER

Kleine Mengen Nickel (0,5 μg) im menschlichen Blut lassen sich nach M. L. CLUETT und J. H. YOE[1] spektrophotometrisch mit Diäthyldithiocarbaminat bestimmen. Nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Salpetersäure werden die mineralischen Bestandteile in die Chloride übergeführt. Fe^{III} und Cu^{II} werden durch einen Ionenaustauscher entfernt, Blei wird durch Filtration über Calciumcarbonat abgeschieden. Der Nickeldiäthylcarbaminatkomplex wird mit Isoamylalkohol ausgeschüttelt und dann seine Extinktion, die zwischen 0,033 und 1,40 ppm dem Beerschen Gesetz gehorcht, gemessen. Die Fehler betragen etwa 4%. — *Ausführung.* 10 ml der Probe versetzt man mit 5 ml konz. Salpetersäure und 0,5 ml Perhydrol, erwärmt über Nacht auf dem Wasserbad und stellt dann den Erlenmeyer-Kolben auf eine Heizplatte, die man langsam auf 330°C bringt. Wenn die Reaktion beendet ist, läßt man abkühlen, fügt 0,5 ml konz. Salpetersäure hinzu, bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas, dampft auf der Heizplatte ein und erhitzt noch 15 min weiter. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis der Rückstand weiß ist. Dann gibt man 0,5 ml 8n Salzsäure und 0,5 ml Perhydrol hinzu, bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas, dampft ein und wiederholt die Operation dreimal. Zum Schluß löst man den Rückstand mit 5 ml 8n Salzsäure und erwärmt 15 min auf dem Wasserbad. — Zur *Abtrennung von Cu und Fe* engt man die Lösung auf etwa 1 ml ein, gibt durch die Austauschersäule (Dowex-1X8), die vorher mit 60 ml 0,005n Salzsäure gewaschen worden ist, 14 ml 8n Salzsäure, sammelt die letzten 5 ml davon und verwendet sie als Vergleichslösung. Nun bringt man die Probelösung auf die Säule, spült dreimal mit je 0,5 ml 8n Salzsäure nach, wäscht mit 8n Salzsäure (0,25 ml/min), verwirft die ersten Anteile („Leervolumen", welches bei jeder Säule neu zu ermitteln ist) und sammelt dann 5 ml, die man, ebenso wie die Blindprobe, auf 0,05—0,1 ml einengt und dann mit Wasser auf 1 ml verdünnt. Man gibt 3 Tr. 20%ige Citronensäure hinzu, neutralisiert mit Ammoniak gegen Lackmus, läßt beide Lösungen zur *Entfernung des Bleis* über eine Säule mit Calciumcarbonat fließen, spült dreimal mit 0,2 ml Wasser nach und wäscht die Säule mit 2 ml Wasser (0,15 ml/min). — Beide Lösungen versetzt man mit 0,5 ml Citronensäurelösung, neutralisiert mit konz. Ammoniak gegen Lackmus, stellt damit etwa p_H 9,5 ein, gibt 1 ml 0,2%ige Natriumdiäthylendithiocarbaminatlösung hinzu, verdünnt auf 10 ml und mischt. Dann schüttelt man 2 min mit 3 ml Isoamylalkohol, trennt nach 20 min und mißt die Lichtabsorption der organischen Schicht in einer 1 cm-Zelle gegen die Blindprobe. Die Farbe ist mindestens 2 Tage beständig. — Sämtliche Reagentien müssen sorgfältigst gereinigt werden, das Wasser wird dreifach destilliert.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1265—1269 (1957). Univ. Charlottesville, Va. (USA).

G. DENK